МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Зверев Владимир Игоревич

Магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов, сплавов на основе Fe-Rh, наночастиц ферромагнитных оксидов в области фазовых переходов

Специальность 1.3.12 (01.04.11) – «Физика магнитных явлений»

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук
профессор ПЕРОВ Н.С.

Москва - 2021

Оглавление

Глава 1. Магнитокалорический эффект: взаимовлияние магнитотепловых свойств и универсальная кривая адиабатического изменения температуры 22
Общие представления о магнитокалорическом эффекте 22
Теоретическая оценка максимально возможного адиабатического изменения температуры (МКЭ) 24
Взаимовлияние и положение аномалий магнитотепловых свойств: теоретическое обоснование и экспериментальные результаты 28
Материалы с гигантским МКЭ: обзор и подходы к выбору перспективных составов .32
Универсальная кривая магнитокалорического эффекта: применение для тяжелых редкоземельных металлов 37
Основные результаты Главы 1: 48
Глава 2. Магнитные и магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов: закономерности магнитного упорядочения и влияние примесей 50
Общие представления о лантаноидах (редкоземельные металлы) 50
Расчет электронной структуры тяжелых РЗМ из первых принципов 51
Расчет магнитотепловых свойств и магнитных фазовых диаграмм тяжелых РЗМ в рамках модели среднего поля 56
Закономерности магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ и универсальная магнитная фазовая диаграмма 75
Критические температуры тяжелых РЗМ: зависимость от магнитного состояния 84
Влияние химических примесей на магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ (на примере Tb, Dy, Ho) 87
Основные результаты Главы 2: 109
Глава 3: Магнитные и магнитотепловые свойства бинарных сплавов железо-родий: механизмы фазового перехода АФМ-ФМ и влияние стехиометрического состава и температурной обработки 111
Общие представление о сплавах семейства FeRh: обзор литературы 111
Теоретическая модель 116
Расчет магнитотепловых свойств с применением модели 119
Измерение магнитотепловых свойств бинарных сплавов железо-родий 125
Особенности изготовления образцов сплавов железо-родий: обзор литературы 125
Влияние температурной обработки образцов на магнитотепловые свойства 128
Проверка теоретической модели: обнаружение магнитного момента на атомах родия 138
Влияние метода плавки на магнитотепловые свойства 141
Влияние дефектов структуры и стехиометрического состава на магнитотепловые свойства 153
Динамика магнитного фазового перехода АФМ-ФМ 160

Основные результаты Главы 3 165
Глава 4. Структурные, магнитные и магнитотепловые свойства трехкомпонентных сплавов семейства железо-родий, легированных палладием 168
Сплавы железо-родий, легированные третьим элементом: обзор литературы 168
Трехкомпонентные сплавы железо-родий-палладий: обзор литературы 171
Теоретическая модель: расчеты электронных и магнитных характеристик из первых принципов 174
Экспериментальное изучение структурных и магнитотепловых свойств сплавов железо-родий-палладий 183
EXAFS 189
Сканирующая электронная микроскопия 192
Нейтронная дифракция 195
Магнитные измерения 200
Холловская магнитометрия 204
Основные результаты Главы 4 209
Глава 5. Магнитные и магнитотепловые свойства нано- и микрочастиц некоторых ферромагнитных материалов для применения в методах магнитожидкостной гипертермии и адресной доставки лекарственных средств. 212
Метод магнитожидкостной гипертермии: общие представления 212
Математическое моделирование нагрева ферромагнитных частиц 219
Измерение магнитотепловых свойств (нагрева) нано- и микрочастиц ферромагнитных материалов 230
Наночастицы гадолиния: модельный расчет 230
Экспериментальная установка и метод измерения SAR 231
Микрочастицы эквиатомного бинарного сплава железо-родий 233
Манганиты лантана-стронция (LSMO) 241
Цинк-марганцевые ферриты 251
Адресная доставка лекарственных средств с поверхности имплантатов: проблема 258
Термодинамическая модель для системы полимер-магнитокалорический материал-лекарство 263
Экспериментальное исследование возможности выхода лекарства из функционального покрытия 268
Предварительные доклинические испытания 269
Основные результаты Главы 5 274
Основные результаты и выводы 278
Список публикаций автора по теме диссертационной работы 282
Список литературы 286

Введение

Общепризнанным трендом развития современной науки является, во-первых, междисциплинарность исследований, а, во-вторых, что особенно касается точных наук, преимущественно прикладной характер решаемых задач, что подчеркивается в стратегии научно технологического развития Российской Федерации [1].
В области физики конденсированного состояния вещества и ее подраздела – физики магнитных явлений – эти тренды проявляются наиболее ярко, так как, с одной стороны, во второй половине XX века уже был создан значительный задел в отдельных разделах науки о магнетизме, и поэтому для проведения прорывных, перспективных исследований необходимо тесное взаимодействие научных коллективов, работающих не только в области экспериментальной физики, но и суперкомпьютерных вычислений и машинного обучения (моделирование новых материалов и их свойств), прикладной химии (синтез таких материалов в виде образцов для экспериментальных исследований), комплексной характеризации материалов с использованием современных экспериментальных методик. Проведение исследований подобного уровня чрезвычайно важно для изучения свойств вновь синтезируемых и открытия новых свойств уже исследованных материалов, что, в свою очередь, расширяет области применения изучаемых объектов. В этом смысле физика магнитных явлений является в большей степени экспериментальной, прикладной наукой, тогда как чисто теоретические работы, особенно в последние десятилетия, в ней довольно редки. Развитие смежных наук (материаловедения, химии, нанотехнологии), а также появление современных высокоинформативных лабораторно-исследовательских комплексов позволяет одновременно анализировать как объемные, так и локальные магнитные свойства на одних и тех же образцах. Выбор в качестве объектов исследования различных по своим физико-химическим свойств веществ потребовал реализации вышеназванного комплексного экспериментального подхода в ходе выполнения настоящей работы.

Действенным инструментом повышения эффективности изучения магнитных материалов является экспериментальное измерение и анализ их магнитотепловых свойств в силу фундаментальной взаимосвязи, существующей между электронной, решеточной и магнитными подсистемами материала при проявлении того или иного магнитотеплового свойства. Под термином магнитотепловые в данной работе понимаются магнитокалорический эффект (МКЭ), магнитные вклады в теплоемкость и энтропию, а также специальные параметры, введенные для характеризации нагрева магнитных

наночастиц [2,3]: удельная мощность поглощения (SAR) и собственная мощность потерь (ILP). Указанные параметры объединяют в себе информацию о ключевых свойствах магнитного материала: намагниченности, теплоемкости, магнитной восприимчивости. Знание данных зависимостей позволяет полностью охарактеризовать изучаемый материал и составить максимально полное представление о возможности его практического применения.

В ряду магнитотепловых свойств отдельно необходимо отметить магнитокалорический эффект в силу его наибольшей чувствительности к фазовым переходам в магнитных материалах, а также перспективам практического использования эффекта, связанным с построением магнитных холодильных и тепловых машин, основанных на применении МКЭ, применением в медицине, получением сверхнизких температур и др. [4–7] Важно отметить, что максимальных величин магнитотепловые свойства достигают в области магнитных фазовых переходов [8], которые и изучаются в настоящей работе в различных магнитных материалах.

Глава 1 настоящей работы посвящена анализу текущего состояния исследований магнитокалорического эффекта и перспектив создания новых магнитокалорических материалов [A7,A9–A14]. Научная деятельность автора началась на кафедре общей физики и магнитоупорядоченных сред физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в 2007 г. в лаборатории под руководством профессора, д.ф.-м.н. А.М. Тишина. Лаборатория традиционно занималась изучением магнитокалорического эффекта в различных функциональных материалах, поэтому данный эффект был предметом исследований в работах автора, начиная со студенческих времен. В Главе 1 приводится краткая характеристика этого физического явления, обсуждаются теоретические аспекты его описания. В Главе 1 теоретически и экспериментально демонстрируется взаимосвязь всех магнитотепловых свойств магнитных материалов: МКЭ, намагниченности, теплоемкости, магнитной части энтропии. В настоящее время число публикаций, посвященных МКЭ и соответствующим материалам, ежегодно превышает несколько сотен. Соответственно, чрезвычайно трудно выбрать именно те материалы, которые могут быть использованы на практике по причине наблюдающегося в них гигантского МКЭ, а какие служат целям рутинного описания очередных искусственных материалов. Автором сформулированы подходы к выбору наиболее подходящих для практического применения магнитокалорических материалов, учитывая все многообразие вновь синтезируемых потенциально перспективных соединений. Кроме того, для систематизации поиска новых материалов автором предложена теоретическая модель, позволяющая оценить

максимально возможное теоретически достижимое значение МКЭ в ферромагнитных материалах с фазовым переходом второго рода [A15]. С целью значительного сокращения времени экспериментальной оценки магнитокалорических свойств огромного доступного количества новых магнитокалорических материалов в Главе 1 разработана и верифицирована феноменологическая процедура построения универсальной кривой адиабатического изменения температура всех тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия), проверенная в составе экспериментальной установки прямого определения магнитокалорического эффекта [A16]. Данная процедура может быть распространена и на другие классы соединений с фазовым переходом второго рода: именно они являются наиболее перспективными для практического применения в связи с принципиальной возможностью контроля параметров фазового перехода.

МКЭ проявляет максимальные значения в материалах со значительными магнитными свойствами. В связи с этим автору представлялось логичным изучить данное явление в нескольких видах магнитных материалов, которые можно рассматривать в качестве модельных, и, соответственно, распространить полученные результаты на более широкие классы функциональных материалов. С этой точки зрения для анализа были выбраны тяжелые редкоземельные металлы (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий); сплавы на основе железо-родий и наночастицы ферромагнитных оксидов. Важно отметить, что кроме, собственно, МКЭ, который послужил причиной обращения к изучению данных материалов, в них наблюдается целый ряд других магнитотепловых свойств, изучению которых посвящены Главы 2-5 диссертации. Более того, перечисленные материалы уже сейчас находят широкое применение в различных областях науки и техники.

Так как в Главе 1, в частности, делается вывод о том, что МКЭ достигает максимальных значений в редкоземельных металлах и их соединениях, то следующая Глава 2 посвящена изучению магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов. Редкоземельные металлы в настоящее время используются во всех без исключения отраслях промышленности. По оценкам экспертов, потребность промышленности в химических соединениях на их основе сохранит тенденцию к росту на протяжении ближайших десятков лет. Вместе с тем практическое использование высокочистых металлов редкоземельной группы требует максимально точного понимания физико-химических свойств используемых металлов, в особенности, магнитных. Несмотря на определенное снижение интереса к изучению высокочистых монокристаллов РЗМ в последнее десятилетие, ряд научных групп (Ames Lab, МГУ им. М.В. Ломоносова, ИМЕТ

РАН им. А.А. Байкова) по-прежнему проводит высококлассные исследования на высокочистых образцах металлов. В Главе 2 автором рассматривается два теоретических подхода к описанию свойств тяжелых РЗМ: из первых принципов и на основе модели среднего поля. Так, по результатам ab initio расчетов в Главе получены значения электронной плотности состояний всех тяжелых РЗМ. В результате применения модели среднего поля, специально усовершенствованной автором для описания тяжелых лантаноидов [A17,A18], в работе получены теоретико-расчетные значения магнитотепловых свойств тербия, диспрозия и гольмия, а также построены их магнитные фазовые диаграммы. Далее, для верификации теоретических положений, приводятся результаты измерения и анализа полевых и температурных зависимостей намагниченности, теплоемкости, магнитокалорического эффекта объемных монокристаллических образцов вышеназванных элементов и тонких пленок гольмия (с целью сравнения и проверки правильности предположений, сделанных для объемных образцов) [A19–A24]. Подробный анализ магнитотепловых свойств трех металлов тяжелого редкоземельного ряда позволил автору выявить закономерности магнитных и электронных свойств, характерные для всего ряда тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия [A25]. В подтверждение этому в работе построены магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия (в случае гольмия дополнительно проведены чрезвычайно трудоемкие уникальные эксперименты по дифракции нейтронов на высокочистых монокристаллических образцах). В результате анализа всех выявленных закономерностей в Главе 2 вводится универсальная магнитная фазовая диаграмма тяжелых РЗМ. Также в главе 2 теоретически и экспериментально рассматривается влияние химических примесей на величину свойств и характер магнитных фазовых переходов в тяжелых РЗМ [A26]. Так, в работе из первых принципов рассчитывается электронная плотность состояний чистых металлов и в присутствии примесных атомов, также проводится экспериментальное сравнение ряда магнитотепловых свойств монокристаллических образцов тербия, диспрозия и гольмия максимально доступной степени химической чистоты (используемых в настоящей работе) с данными из литературы [27,28].

Содержание Глав 1-2 настоящей работы является логическим продолжением исследований МКЭ и магнитокалорических материалов, проводившихся на физическом факультете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова под руководством профессоров Белова К.П., Левитина Р.З., Звездина А.К., Никитина С.А., Васильева А.Н., Тишина А.М. [29–39], а также в более ранних работах автора [A16,A40,A41]. В частности, в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук [А41] взаимосвязь магнитотепловых свойств рассматривается на примере модельного ферромагнитного материала, испытывающего единственный фазовый переход второго рода, - гадолиния, а также объясняются относительно большие величины изменения магнитной части энтропии (по сравнению с другими РЗМ) на примере тербия [21]. В Главе 2 полученные ранее результаты распространяются на магнитотепловые свойства остальных тяжелых РЗМ.

Результаты, полученные в Главах 1-2 не вызывают сомнений в наличии выдающихся магнитотепловых свойств в редкоземельных металлах. Вместе с тем, РЗМ испытывают множество фазовых переходов между совершенно различными магнитными состояниями, критические температуры которых зачастую находятся весьма близко друг от друга и, в основном, в низкотемпературной области. Данное обстоятельство ограничивает практическое применение изученных материалов в широком диапазоне температур и магнитных полей в «рабочей» области (околокомнатных температур).

По этой причине Глава 3 посвящена изучению бинарных сплавов железо-родий. Сплавы FeRh с соотношением атомов железа и родия около 1:1 проявляют максимальные значения МКЭ из всех известных на сегодняшний день материалов. Величины изменения магнитной части энтропии и адиабатического изменения температуры втрое превышают соответствующие значения чистого гадолиния. Более того, эквиатомный сплав железо-родий претерпевает единственный фазовый переход первого рода АФМ-ФМ в области околокомнатных температур. В этом смысле данный сплав является модельным соединением, в отличие от модельного гадолиния с единственным фазовым переходом второго рода и других РЗМ, в которых наблюдается каскад фазовых переходов смешанного типа. Соответственно, данный материал интересен как с фундаментальной точки зрения, так как позволяет прояснить механизм магнитно-структурного фазового перехода первого рода, так и с прикладной, поскольку величина МКЭ в нем в полтора-два раза выше соответствующих значений в других материалах, проявляющих гигантский МКЭ: $Gd_5Si_{4-x}Ge_x$ [42], $La(Fe_xSi_{1-x})$ [43], MnFeP(As,Ge) [44]. Гигантская величина МКЭ в сплаве FeRh впервые обнаружена на физическом факультете Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова в начале 1990-х гг. [45–48].

Гигантская величина МКЭ, наблюдаемая в сплаве FeRh, обусловлена магнитно-структурными изменениями, которые происходят в сплаве при фазовом переходе. Однако, многие авторы до сих пор расходятся во мнениях, что является основным механизмом фазового перехода. Для его объяснения в Главе 3 разработана теоретическая модель, учитывающая обменно-стрикционное взаимодействие [А49]. Справедливость модели была

проверена на объемных образцах и тонких пленках одного и того же стехиометрического состава [A50] путем сравнения расчетных и экспериментальных значений магнитотепловых свойств. В Главе 3 демонстрируются результаты измерений намагниченности, магнитокалорического эффекта и структурных свойств бинарных сплавов железо-родий. Вместе с тем, свойства сплавов железо-родий зависят от особенностей процедуры изготовления образцов. Поэтому в Главе 3 анализируется влияние температурной обработки и методов приготовления бинарного сплава железо-родий на однородность структуры и магнитотепловые свойства [A51,A52]. Также в главе в рамках разработанной феноменологической модели изучается зависимость магнитотепловых свойств сплавов от структурных дефектов [A53,A54]. Модель представляет эквиатомный сплав железо-родий в виде двух подрешеток, состоящих из атомов железа и родия, соответственно. Наличие дефектов в данной модели трактуется как частичное замещение атомов железа атомами родия, и наоборот, что приводит к изменению характера обменных взаимодействий и, соответственно, объяснению наблюдаемых в Главе 3 экспериментально макроскопических свойств. В заключение в Главе 3 представлена модель, которая описывает динамику фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в бинарных сплавах железо-родий путем анализа релаксационных зависимостей намагниченности.

Изучение бинарных сплавов железо-родий, проведенное в Главе 3, продемонстрировало их значительные магнитотепловые свойства [A55]. При этом важно отметить, что диапазон химических составов, магнитных полей и температур, в котором бинарные сплавы проявляют необходимые для практического применения магнитотепловые свойства, довольно узок. Кроме того, родий является одним из самых дорогостоящих металлов в мире в настоящее время, что также существенно затрудняет его широкое использование даже в лабораторных условиях. В связи с этим актуален поиск сплавов, обладающих гигантским МКЭ, но не имеющих в своем составе родия. Таким образом, исследование характера изменений МКЭ и других магнитотепловых свойств при замещении родия более доступными материалами весьма актуально. В Главе 4 впервые теоретически и экспериментально анализируется явление сосуществования антиферромагнитной и ферромагнитной фаз в объемных сплавах железо-родий и железо-родий с небольшим добавлением палладия. Из первых принципов проводится расчет электронных и магнитных характеристик, выявлены закономерности поведения магнитного момента, расстояния между ближайшими соседями, электронной плотности состояний в зависимости от концентрации палладия [A56]. С помощью комплекса экспериментальных методов (EXAFS, сканирующая электронная микроскопия, нейтронная

дифракция, магнитометрические методы, МКЭ) [A57] положения теоретической модели проверяются экспериментально. Бинарный сплав используется в качестве опорного (результаты из Главы 3), результаты, полученные на сплавах с палладием, сравниваются с «чистым» образцом и между собой. Кроме того, экспериментально изучаются магнитные и структурные свойства данных сплавов: температурные зависимости параметра кристаллической решетки, магнитного момента атомов железа, объемных долей АФМ и ФМ фаз. Дополнительным прямым экспериментальным методом визуализации фазовой динамики, используемым в работе, является сканирующая Холловская микроскопия, которая позволила установить пространственные масштабы фазового перехода АФМ-ФМ [A58].

Глава 5 диссертационной работы посвящена ряду потенциальных практических применений тех материалов, свойства которых были изучены в Главах 2-4. В ней автор посчитал целесообразным предложить относительно новую область применения изучаемых магнитотепловых явлений (в отличие от ставшей классической области магнитного охлаждения и разработки магнитных тепловых машин), а именно, медицинские приложения.

В главе проводится анализ проведенных исследований целого ряда магнитных материалов в виде микро- и наночастиц с уникальными магнитотепловыми свойствами, которые могут найти применение в методе магнитожидкостной гипертермии (МЖГ). В используемых на сегодняшний день методиках гипертермии (общая гипертермия, локальная гипертермия с использованием радиочастотного и микроволнового излучения, а также ультразвука) нагрев опухоли вызывает также и существенное повышение температуры соседних здоровых тканей. Для контроля теплового режима проводится измерение температуры с помощью датчиков, введенных в область воздействия. Таким образом, основными недостатками используемых в настоящее время методик гипертермии являются низкая селективность воздействия, а также инвазивный метод контроля температуры [59].

В главе с учетом требований биосовместимости и нетоксичности теоретически моделируются перспективные материалы, из которых были изготовлены наночастицы оптимального размера (для достижения наилучших магнитотепловых характеристик). Данные частицы были испытаны на специально разработанном для этой цели источнике переменного магнитного поля: определены основные магнитотепловые характеристики, играющие определяющую роль в методе МЖГ (временные зависимости нагрева частиц при различных концентрациях и величине поля, полевые и частотные зависимости удельной

мощности поглощения, температурные и полевые зависимости намагниченности для определения положения температуры фазового перехода). На основании проведенных экспериментов были определены основные физические механизмы, отвечающие за степень нагрева наночастиц при минимальной концентрации и минимальном времени воздействия, и выбран оптимальный (с точки зрения основных характеристик нагрева) состав, на котором были проведены предварительные испытания на клетках и лабораторных животных.

Среди различных способов применения магнитокалорического эффекта особенный интерес представляет технология адресной доставки лекарственных средств. Процесс удаленной, неинвазивной доставки лекарств в пораженные органы или ткани человека является одной из актуальных проблем, стоящих перед наукой в настоящее время. Устройства доставки, которые обеспечивают управляемое, воспроизводимое и надежное переключение потока лекарственного средства, могут иметь заметное влияние на лечение различных заболеваний. Идеальное устройство для быстрой доставки лекарств должно содержать большое количество препарата, практически не выпускать лекарство в выключенном состоянии, уметь неоднократно переключаться в активное состояние без механического повреждения, не требовать имплантированной электроники, уметь выпускать контролируемую дозу химического препарата в соответствии с назначением врача.

Существующие технологии частично ограничены из-за их неспособности эффективно срабатывать в естественных условиях в отсутствие местного имплантированного источника тепла, невозможности воспроизводимого выпуска в течение нескольких тепловых циклов, медленного ответа на стимулы, их неспособности динамически отрегулировать дозирование препарата в соответствии с потребностями пациента. В последнее время разрабатываются идеи создания таких медицинских приложений на основе композитных материалов, то есть состоящих из некоторого количества компонентов, обладающих различными физическими свойствами.

В главе 5 описан композитный материал для покрытия имплантатов и носителей лекарственных средств, который позволяет контролировать количество и период высвобождения лекарственного препарата. Материал состоит из двух слоев: один обладает большим отрицательным магнитокалорическим эффектом (МКЭ) – резким понижением температуры при приложении магнитного поля (-6К/Тл), другой содержит лекарственное средство или другие биологически активные соединения и состоит из термочувствительного полимера. Препарат высвобождается из системы при понижении ее

температуры посредством воздействия магнитного поля за счет отрицательного МКЭ. В отличие от традиционных термочувствительных материалов, которые деградируют при повышении температуры, предложенный полимер характеризуется резким фазовым переходом в момент понижения температуры на ~ 3÷5 ° C (до +34÷32 ° C) по отношению к нормальной температуре тела. На данный момент отрицательный МКЭ является единственным способом неинвазивного охлаждения магнитного покрытия имплантата с помощью источников постоянного магнитного поля. Это 1) позволяет управляемым образом в нужное время (за счет приложения магнитного поля) сбрасывать необходимое количество лекарственного средства, а не ожидать его естественной десорбции, 2) МКЭ-материал представляет собой сплав FeRh (железо-родий), биологическая совместимость которого доказана. Помимо этого, использование системы с имплантатами обеспечивает возможность контролируемого продолжительного порционного (не залпового) высвобождения лекарственного вещества путем управления величиной внешнего магнитного поля.

В главе также приводятся результаты исследования моделей подобных медицинских устройств, основанных на свойствах композитных систем «термополимер/магнитное вещество», а также результаты процедуры осаждения магнитных и немагнитных наночастиц на фрагменты брюшных сеток и результаты предварительных доклинических исследований на лабораторных животных.

Таким образом, в Главе 5 проводится математическое моделирование магнитотепловых свойств всех перспективных магнитных материалов, предполагаемых к применению в методе магнитожидкостной гипертермии [A60–A62]. Отдельные исследования, представленные в Главе 5, посвящены расчетам и экспериментальному изучению механизмов нагрева нано- и микрочастиц магнетита с оболочкой и без нее [A63], гадолиния [A64] и сплава железо-родий [A64,A65]. Оба вещества можно отнести к типичным представителям магнитокалорических материалов с различными типами наблюдаемых фазовых переходов и распространить полученные результаты на другие магнитные наночастицы с фазовыми переходами первого и второго рода. В результате анализа в Главе 5 определяются оптимальные с точки зрения максимального терапевтического нагрева для применения в методе магнитожидкостной гипертермии составы: цинк-марганцевые ферриты [A66,A67] и лантан-стронциевые манганиты [A68–A70]. В завершение Главы 5 описано функциональное покрытие с магнитокалорическими свойствами на основе частиц сплава железо-родий для адресной доставки лекарственных средств [A71–A74].

Цель исследования. Цель диссертационной работы заключается в выявлении, с использованием теоретико-экспериментального подхода, физических механизмов, ответственных за поведение магнитотепловых свойств в области фазовых переходов в тяжелых редкоземельных металлах, сплавах на основе железо-родий и наночастицах ферромагнитных оксидов, а также в определении закономерностей изменения их магнитотепловых характеристик.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1. Проанализировать текущее состояние исследований магнитокалорического эффекта и определить подходы к созданию новых магнитокалорических материалов для практического применения. Предложить теоретическую модель, позволяющую оценить максимально возможное значение МКЭ в ферромагнитных материалах. Построить феноменологическую универсальную кривую адиабатического изменения температуры, определяемого прямым методом. Проверить процедуру построения на всех тяжелых РЗМ и в составе экспериментальной установки по прямому определению МКЭ.
2. Провести теоретический анализ электронных и магнитных характеристик тяжелых редкоземельных металлов с использованием расчетов из первых принципов и основываясь на модели среднего поля. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых свойств объемных монокристаллических образцов тяжелых редкоземельных металлов. Сравнить полученные экспериментальные результаты с данными вычислений, полученных в рамках модели среднего поля. Выявить закономерности поведения магнитотепловых характеристик и магнитного упорядочения, характерные для всего ряда тяжелых РЗМ, в том числе, в зависимости от наличия химических примесей.
3. Разработать теоретическую модель для описания механизма магнитно-структурного фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в сплавах семейства железо-родий. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых и структурных свойств объемных образцов бинарных околоэквиатомных сплавов железо-родий. Изучить влияние температурной обработки, метода изготовления и структурных дефектов образцов на воспроизводимость и величину

магнитотепловых свойств в бинарных околоэквиатомных сплавах железо-родий.

4. Провести теоретический анализ электронных и магнитных характеристик трехкомпонентных сплавов железо-родий-палладий с использованием расчетов из первых принципов. Провести экспериментальные исследования полевых и температурных зависимостей магнитотепловых и структурных свойств объемных образцов трехкомпонентных сплавов железо-родий-палладий. Проанализировать явление сосуществования фаз в области фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в сплавах семейства железо-родий в зависимости от наличия легирующих элементов.
5. Провести математическое моделирование нагрева ферромагнитных частиц всех известных составов, заявленных к применению в методе магнитожидкостной гипертермии. Экспериментально изучить магнитотепловые и структурные свойства магнитных наночастиц гадолиния, сплава железо-родий, лантан-стронциевых манганитов, цинк-марганцевые ферритов. Определить физические механизмы, ответственные за максимальный нагрев частиц для применения в методе магнитожидкостной гипертермии. Теоретически и экспериментально изучить магнитотепловые свойства функционального покрытия на основе частиц сплава железо-родий для применения в методе адресной доставки лекарственных средств.

Положения, выносимые на защиту:

1. Теоретическое значение максимального удельного магнитокалорического эффекта (адиабатического изменения температуры) в идеальном материале, испытывающем фазовый переход второго рода, составляет 18 К/Тл. Данная величина недостижима в реальных магнитокалорических материалах, для которых теоретическая оценка максимального удельного МКЭ составляет 8÷9 К/Тл.
2. Адиабатическое изменение температуры в области фазовых переходов второго рода для каждого из тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия) может быть описано предложенной феноменологической универсальной кривой.
3. Теоретические и экспериментальные магнитные фазовые диаграммы, построенные для направления легкого намагничивания тяжелых

редкоземельных металлов, от тербия до тулия, демонстрируют закономерное поведение спинового упорядочения в зависимости от величины внешнего магнитного поля и температуры. Оно заключается в виде одинаковых для различных тяжелых РЗМ последовательности и относительного расположения в пространстве *(H,T)* следующих состояний: 1) коллинеарное ферромагнитное упорядочение; 2) спиральное антиферромагнитное упорядочение; 3) промежуточные магнитные фазы (веер, веер со структурой геликоида, структуры типа спинового проскальзывания); 4) парамагнитная (магнитнонеупорядоченная) фаза.

4. Примеси химических элементов (газовые, *3d* и *4f* элементы) в тяжелых РЗМ затрудняют перестройку магнитной структуры, что приводит к понижению температур магнитных фазовых переходов и увеличению значений критических полей. Наличие локальных спиновых дефектов антиферромагнитного упорядочения (структуры типа спинового проскальзывания) и многообразие магнитных «аллотропных» модификаций тяжелых РЗМ обусловлено влиянием примесей.
5. Причиной магнитно-структурного фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в бинарных эквиатомных сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия (0.9 μ_B) при одновременном увеличении объема решетки (на 1 %) в сочетании с уменьшением обменного взаимодействия между подрешетками железа и родия (характеризуемого абсолютным значением обменного интеграла $\mathcal{J}_{12}$). Расчетное теоретическое значение температуры фазового перехода первого рода модельного эквиатомного сплава составляет 405 K.
6. Достижение максимальных и воспроизводимых магнитотепловых свойств в сплавах на основе FeRh определяется их фазовым составом, зависящим от условий синтеза (скорости охлаждения): в быстро закаленном сплаве содержание фазы B2 (ОЦК типа CsCl) составляет не менее 93 %, тогда как в отожженном сплаве наблюдается значительное количество гранецентрированной кубической парамагнитной гамма-фазы (до 40 %). Быстрая закалка методом погружения в воду (в отличие от медленного охлаждения в течение 48÷72 ч) всегда приводит к резкому фазовому АФМ-ФМ переходу, то есть существенному изменению намагниченности из-за смены антиферромагнитного порядка на ферромагнитный (максимальный скачок намагниченности составляет около 130 emu/г для образца состав

$Fe_{49}Rh_{51}$), что, в свою очередь, обеспечивает гигантское значение МКЭ, не менее 3÷4 К/Тл.

7. В бинарных околоэквиатомных и трехкомпонентных (легированных палладием) сплавах на основе FeRh наблюдается явление гистерезиса полевой зависимости магнитокалорического эффекта: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ–ФМ, и возвращается при обратном переходе ФМ-АФМ. Для объяснения эффекта предложена количественная теоретическая модель, в которой свободная энергия бинарного сплава железо-родий учитывает неидеальность стехиометрического состава реальных образцов, путем введения в модель динамических (изменяющихся во времени) параметров АФМ и ФМ упорядочения, учитывающих степень замещения в бинарном сплаве части атомов железа атомами родия и наоборот.
8. Явление сосуществования АФМ и ФМ фаз при фазовом переходе первого рода АФМ-ФМ в трехкомпонентных сплавах железо-родий-палладий наблюдается в температурном интервале 290 К÷320 К при нагреве и 275 К÷310 К при охлаждении. Пространственный масштаб одновременного существования области АФМ и ФМ упорядочения составляет менее 15 мкм. Переход при нагревании в случае использования образцов кубической формы и направления внешнего магнитного поля перпендикулярно исследуемой грани куба всегда начинается с краев образца, и из центра в случае охлаждения, что свидетельствует о доминирующем влиянии размагничивающего поля, а не микроструктуры, на пространственные характеристики фазового перехода АФМ-ФМ в сплавах железо-родий.
9. В суперпарамагнитных наночастицах $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, нагревающихся за счет механизмов релаксации Нееля и Броуна и за счет потерь на гистерезис, наибольшая эффективность нагрева наблюдается для наночастиц среднего размера (37÷50 нм) в диапазоне температур $T_C>T>T_B$, то есть, в магнитно разблокированном состоянии. Температура блокировки суперпарамагнитных частиц является естественным ограничением возможного перегрева тканей в случае их применения в методе магнитожидкостной гипертермии.
10. Из изученных в работе наночастиц максимальный нагрев при соблюдении критерия Брезовича и близости критических температур к комнатной на клетках линии К562 (опухолевые миелоциты, образующие вид миелоидного

лейкоза) демонстрируют наночастицы $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$. Изученный состав является наиболее перспективным для применения в методе магнитожидкостной гипертермии.

Научная новизна работы.

Магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ были впервые построены с использованием результатов нескольких экспериментальных методик и расчетных данных. Впервые показана линейная зависимость температуры Нееля высокочистых объемных тяжелых РЗМ от функции де Жана $G^{2/3}$. Проведены первые с 1997 года [75] эксперименты по дифракции нейтронов на высокочистых монокристаллических образцах гольмия.

Работа автора [53], посвященная гистерезису МКЭ в бинарном сплаве железо-родий при его динамическом измерении, является второй в мире после работы [76], при этом фактические измерения МКЭ и обнаружение эффекта были выполнены одновременно.

Разработана модель динамики магнитного фазового перехода в объемных образцах бинарного сплава железо-родий, которая позволяет отделить друг от друга процессы нуклеации, роста и объединения ФМ кластеров по данным релаксационных зависимостей намагниченности.

Впервые определены основные параметры магнитных структур, существующих в сплавах железо-родий, легированных палладием. Получены температурные зависимости параметров кристаллической решетки, магнитного момента атомов Fe, объемных долей магнитных фаз в области АФМ-ФМ перехода как в процессе нагрева, так и охлаждения. Построены магнитные фазовые диаграммы сплавов железо-родий, в том числе, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия.

Основываясь на результатах этой работы и уже опубликованных данных, впервые выдвигается предположение, что тенденция к увеличению или уменьшению объемной доли гамма-фазы в сплавах $Fe_{49}Rh_{51-x}M_x$ определяется размером третьего (легирующего) атома.

На основе модели линейной восприимчивости предложен теоретический подход к оценке возможности применения ряда составов магнитных наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии. Подобный унифицированный модельный анализ перспективных наночастиц выполнялся впервые в мире. Изучение дополнительного нагрева магнитных наночастиц за счет магнитокалорического эффекта ранее в России не проводилось. Кроме используемого механизма разогрева, принципиальной особенностью, отличающей предлагаемый подход от разрабатываемых другими группами методов МЖГ, является неинвазивный контроль максимальной температуры нагрева за счет

использования температуры блокировки суперпарамагнитных наночастиц. Впервые изготовлены магнитные покрытия для медицинских изделий с возможностью контролируемой десорбции препарата из полимерной матрицы путем управления состоянием покрытия с помощью внешнего магнитного поля (в мире существуют аналоги только с возможностью естественной десорбции или управляемые ИК-, СВЧ-, гамма-излучением).

Практическая значимость работы.

Анализ существующих в мире магнитокалорических материалов выявил тенденцию к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы. Оценка максимально возможного значения величины МКЭ позволяет упорядочить и ограничить поиск новых магнитокалорических материалов.

Построение универсальной кривой для каждого из тяжелых РЗМ (от гадолиния до тулия) позволяет оценивать магнитокалорические свойства различных образцов, не прибегая к прямым измерениям в низкотемпературной области. Предложенный метод построения универсальной кривой для МКЭ позволяет с хорошей точностью получать значения критических индексов термодинамических характеристик материалов, кроме того, универсальная кривая используется для экстраполяции данных в условиях, недоступных в лаборатории, представляя собой, таким образом, относительную простую скрининговую процедуру для оценки перспективности применения магнитокалорических материалов.

Достижение воспроизводимости и максимально возможных значений магнитотепловых свойств эффектов в сплавах FeRh требует понимания того, как меняющиеся параметры синтеза влияют на магнитоструктурный переход. В настоящей работе было показано сильное влияние скорости охлаждения при изготовлении образцов бинарного сплава на магнитотепловые свойства сплава железо-родий: МКЭ, хладоемкость, потери на гистерезис при фазовом переходе АФМ-ФМ первого рода.

Практическая значимость рассмотрения легированных сплавов FeRh состоит в том, что в них фазовый переход и, соответственно, максимум магнитотепловых свойств, наблюдается в наиболее близкой к комнатной области температур без существенного снижения абсолютных значений свойств по сравнению с бинарным эквиатомным сплавом железо-родий. По этой причине, а также в связи с высокой стоимостью родия, интересен вопрос о возможности его полного или частичного замещения в сплавах FeRh при сохранении высоких значений МКЭ и производительности охлаждения. Поэтому

исследования трехкомпонентных сплавов могут быть полезны для создания новых материалов с аналогичными свойствами.

Возможность подбора значения температуры блокировки суперпарамагнитных наночастиц в процессе их синтеза открывает широкие возможности по созданию перспективных составов для метода МЖГ.

На основании полученных результатов предполагается создание препаратов для метода локальной МЖГ на основе магнитных наноразмерных частиц с биосовместимым покрытием, высокими значениями параметра SAR, с возможностью контроля максимальной температуры разогрева, также разработка методик и оборудования для лечения методами МЖГ и контролируемой доставки лекарственных веществ. Отдельная фармацевтическая композиция была запатентована коллективом с участием автора [67].

Разработанные автором «умные» покрытия для имплантатов являются перспективными для реального использования в клинической практике, и после завершения клинических испытаний технология может быть востребована всеми без исключения лечебными учреждениями, сэкономив (по оценкам врачей) до 2/3 средств бюджета, выделяемых для лечения и профилактики осложнений, связанных с операциями по эндопротезированию. Технология может быть использована в различных областях медицины, соответственно, тип имплантата и вещество, на него наносимое, будут варьироваться в зависимости от заболевания [например, в случае мочекаменной болезни, сужений мочеточника любое внешнее сдавливание (в том числе, установка стента) приводит к образованию рубцовой ткани; путем внедрения в покрытие стента мочеточника препаратов, препятствующих ферментации (гепарин и пр.) возможно предотвратить рубцевание; в случае операций по замене тазобедренного сустава (он находится в области прохождения магистральных сосудов, поэтому данная операция сопровождается обильными кровотечениями, что увеличивает риск заражения) на эндопротез может быть нанесено покрытие с внедренным антибиотиком, препятствующим нагноению (амосиклав, флемоксин и пр.)].

Достоверность результатов. Результаты, представленные в диссертации, получены в многократно воспроизводимых экспериментах, проведенных на современном научном оборудовании, с использованием статистических методов обработки экспериментальных данных. Достоверность полученных результатов обеспечивалась набором взаимодополняющих экспериментальных методик и воспроизводимостью получаемых результатов, сопоставлением теоретических и экспериментальных данных. Результаты работы неоднократно докладывались на международных и российских конференциях по

физике магнитных явлений. Полученные результаты были опубликованы в ведущих международных и российских журналах с высокими значениями импакт-фактора.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях: Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag III) – Де Мойн, шт. Айова, США 11-15 мая 2009 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах (HMMM-XXI) – Москва, 28 июня-4 июля 2009 г., Международная конференция по магнетизму (ICM 2009) – Карлсруэ, Германия 26-31 июля 2009 г., 5-я Международная конференция «Функциональные материалы» (ICFM-2009) – Партенит, Крым 5-10 октября 2009 г., 11 Joint MMM-Intermag – Вашингтон, США 18-22 января 2010 г., Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM-2011), 21-25 августа 2011 г., Конференция по магнитному охлаждению при комнатных температурах (Thermag V) – Гренобль, Франция, 17-20 сентября 2012 г., Московский международный симпозиум по магнетизму (MISM-2014), 29 июня – 3 июля 2014 г., XX Международная конференция по постоянным магнитам, 21-25 сентября 2015 г., Суздаль, XXV International Materials Research Congress, Канкун, Мексика, 14-19 августа 2016 г., 7th IIR/IIF International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature THERMAG VII, Турин, Италия, 11-14 сентября 2016 г., Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017), Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Россия, 1-5 июля 2017 г., VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019), Екатеринбург, Россия, 8-13 сентября 2019 г., XXII Международная конференция по постоянным магнитам (МКПМ-2019), г.Суздаль, Россия, Россия, 23-27 сентября 2019 г., 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ, онлайн, Россия, 23-29 ноября 2020 г., XXI Всероссийская школа–семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–21), Екатеринбург, Россия, 17-25 марта 2021 г., Workshop on i-Caloric Effects, Бразилия, 30-31 марта 2021 г., Новое в магнетизме и магнитных материалах-2021, Москва, Россия, 1-6 июля 2021 г., научные семинары в Институте физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН и Институте радиотехники и электроники имени В.А. Котельникова РАН (сентябрь-октябрь 2021 г.)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 42 работы, из них 35 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. В число публикаций по теме работы входит 2 статьи в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Кроме того, опубликовано еще 4 работы: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-

математических наук, две главы в книгах, пленарный доклад на конференции. Получено 3 патента РФ. Список всех работ по теме диссертационной работы приведен в конце диссертации.

Личный вклад автора. Личный вклад автора в работу является определяющим, в том числе, в формулировании основных идей предложенных в диссертации теоретических моделей и экспериментальных подходов. Все результаты, представленные в работе, получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Теоретические расчеты, представленные в диссертации, были выполнены при непосредственном участии автора во всех дискуссиях и обсуждениях. Некоторые из представленных результатов (около 5 %) ранее были представлены в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата-физико математических наук «Магнитные и магнитотепловые свойства гадолиния, тербия и гольмия в области магнитных фазовых переходов» (защищена в 2012 г. в совете Д 501.001.70 при МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет)

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав с основными результатами и выводами, списка литературы из 715 наименований, включающего работы автора по теме диссертации. Ссылки на работы автора в тексте диссертации и списке литературы обозначены литерой «А». Общий объем работы составляет 328 страниц, включая 128 рисунков и 19 таблиц.

Глава 1. Магнитокалорический эффект: взаимовлияние магнитотепловых свойств и универсальная кривая адиабатического изменения температуры

Общие представления о магнитокалорическом эффекте

В адиабатических условиях изменение внутренней энтропии материала, ΔS, в результате внешнего воздействия компенсируется изменением его температуры, ΔT. Это явление называют калорическим эффектом, который обычно наиболее выражен при фазовом переходе. Примеры фазовых переходов включают трансформации «жидкость-газ» (испарение), «твердое тело-жидкость» (плавление) и «твердое тело-твердое-тело»; последние могут охватывать структурные, магнитные и магнитоструктурные переходы в твердых телах. Магнитокалорический эффект (МКЭ) состоит в изменении температуры магнитного твердого тела под воздействием меняющейся величины внешнего магнитного поля [5,78–80]. Фазовые переходы «твердое тело-твердое тело» в магнитокалорических материалах можно использовать для преобразования энергии: охлаждения и тепловой накачки [81,82] в области криогенных и комнатных температур, а также для выработки электричества под воздействием изменяющейся температуры [83,84]. Применение магнитокалорических материалов со временем может привести к появлению более дешевой, эффективной с энергетической точки зрения и безопасной для экологии альтернативы компрессионным паровым холодильным установкам.

Величина магнитокалорического эффекта (с точки зрения изоэнтропического изменения температуры, ΔT_S, или изотермического изменения энтропии, ΔS_T) зависит от материала и от внешнего магнитного поля, H. Обычно магнитокалорический эффект достигает максимума во время фазового перехода между двумя состояниями с разными значениями намагниченности: в магнитных или магнитоструктурных фазовых переходах между сильно магнитными (ферро-, ферримагнетики) и слабо магнитными (пара-, антиферромагнетики) состояниями. В связи с этим обнаружение максимального МКЭ вероятнее всего в химических элементах с максимальными магнитными свойства, а также в их соединениях. В материалах с большим МКЭ обычно наблюдается большая атомная концентрация магнитных элементов, например, 4f-металлов (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Eu, Sm) или 3d-металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Cr).

Под воздействием внешнего поля магнитокалорический эффект приводит к выделению тепла, а магнитная подсистема материала меняет свою энтропию. В адиабатическом процессе, который происходит без передачи тепла или массы между термодинамической системой и ее окружением, наблюдается изоэнтропическое изменение температуры на величину ΔT_S. При адиабатическом выключении магнитного поля ферромагнитный

материал размагничивается, то есть разрушается его магнитный порядок, из-за чего увеличивается магнитная часть энтропии. Это, в свою очередь, становится причиной изменения температуры кристаллической решетки на величину ΔT_S, так как процесс разрушения магнитного порядка (размагничивание) в подсистеме магнитных моментов требует наличия энергии, которая обеспечивается кристаллической решеткой. Таким образом, во время адиабатического намагничивания/размагничивания возникает обратимый процесс теплопередачи из магнитной подсистемы в решетку и наоборот. Величину суммарной энтропии, S, магнитного материала можно представить в виде суммы значения энтропии кристаллической решетки, S_L, и электронной части $S_e = S_{el} + S_M$; последняя включает в себя магнитный вклад, S_M. В общем случае, все три компоненты зависят от температуры [5], хотя характер зависимости каждого вклада различен:

$$S(T,H)_P = [S_L(T,H) + S_{el}(T,H) + S_M(T,H)]_P \quad (1)$$

Магнитная часть энтропии сильно зависит от величины поля, при этом «чистый» электронный вклад, S_{el}, и вклад решетки, S_L, обычно не изменяются под воздействием поля в условиях околокомнатной температуры.

В адиабатических условиях (в изоэнтропическом процессе) величина суммарной энтропии не меняется, поэтому

$$\Delta S_M(T,H)_P = -[\Delta S_{el}(T,H) + \Delta S_L(T,H)]_P \quad (2)$$

Можно выделить колебательную (фононную) энтропию решетки, S_L, если не учитывать взаимодействия между электроном и фононом, которые заметно влияют на спектр электронных возбуждений. При использовании дебаевской температуры, θ_D, можно рассчитать энтропию решетки [85]:

$$S_L = -3R\left[ln\left(1 - e^{-\theta_D/T}\right) + 12\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3\,dx}{e^x - 1}\right] \quad (3)$$

Если изменение электронного вклада, S_{el}, в магнитном поле незначительно, тогда ΔS_M связана, в основном, с изменением энтропии решетки, ΔS_L.

Электронную часть (включающую магнитный вклад) энтропии можно определить по разложению Зоммерфельда [86]:

$$S_e \approx \left(\frac{\pi}{3}\right) k_B^2 T\, n(E_F) \quad (4)$$

Величину «чистого» электронного вклада можно определить по экспериментальным значениям электронной теплоемкости:

$$S_{el} = \gamma T, \tag{5}$$

где γ – это коэффициент электронной теплоемкости.

Полный дифференциал суммарной энтропии записывается в виде:

$$dS(T,H)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH \tag{6}$$

Используя соотношение Максвелла [87]: $-\frac{\partial^2 F}{\partial H\,\partial T} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P}$, где M – намагниченность, а F – свободная энергия, для полного изменения энтропии можно получить следующее соотношение:

$$\Delta S_T = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_{H,P} dH \tag{7}$$

Частные производные намагниченности $\frac{\partial M}{\partial T}$ можно получить из экспериментальных данных M (H,T).

Для дальнейшего анализа необходимо рассмотреть разные вклады в МКЭ. В случае с ферромагнитным материалом с двумя подрешетками (например, сплав Tb_xGd_{1-x} с x<0.8) МКЭ включает вклады от процесса истинного намагничивания (парапроцесса), изменений энергии магнитной анизотропии, изменений в межрешеточном взаимодействии между подрешетками, магнитострикционных деформаций, смещений доменных границ и необратимых процессов. Каждый вклад зависит от температуры, величины и направления внешнего магнитного поля. Однако некоторые вклады можно не учитывать. Вклады от смещения доменных границ и других необратимых процессов не исследовались экспериментально. Оценки показывают, что магнитострикционные деформации также дают незначительный вклад в величину МКЭ (особенно, в непосредственной близости от температуры фазового перехода, где наблюдается максимум МКЭ). Вклады от парапроцесса, анизотропии и взаимодействия подрешеток играют важную роль в двухподрешеточных сплавах.

Теоретическая оценка максимально возможного адиабатического изменения температуры (МКЭ)

По второму закону термодинамики $dQ = TdS$, а по определению теплоемкости в постоянном внешнем магнитном поле $C = \left(\frac{dQ}{dT}\right)$, откуда $C_H = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_H = T\left(\frac{dS}{dT}\right)_H$. Используя соотношения (6) и (7), можно найти:

$$TdS = C_H dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH. \tag{8}$$

В адиабатическом процессе $dS = 0$, поэтому изоэнтропическое изменение температуры из-за магнитокалорического эффекта, вызванного изменением внешнего магнитного поля, записывается в виде [88]:

$$\Delta T_S = T_2 - T_1 = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_H(T,H)} \times \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH\,, \tag{9}$$

где H_1 – начальное поле, при котором начальная температура образца – T_1, H_2 – конечное поле, при котором конечная температура образца – T_2, C_H – теплоемкость в постоянном внешнем магнитном поле. МКЭ, вызванный парапроцессом в магнитном поле, величина которого ниже значения поля технического насыщения, невелик. Как правило, значительный МКЭ наблюдается в магнитокалорических материалах в поле, значение которого превышает поле технического магнитного насыщения данного материала, и, поэтому, в большинстве случаев, на практике, вклад, обусловленный парапроцессом, очень важен. Абсолютное значение производной намагниченности демонстрирует экстремум при температуре фазового перехода. Таким образом, максимальное значение магнитокалорического эффекта наблюдается в окрестности фазового перехода материала, с чем связана взаимозависимость магнитотепловых параметров магнитокалорических материалов.

Из соотношения (9) следует, что изменение магнитного поля, $\Delta H = H_2 - H_1$, приводит к изоэнтропическому изменению температуры материала, ΔT_S, которое зависит как от величины $\frac{T}{C(T,H)_{P,H}}$, так и от $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$. Экстремумы обоих значений $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$ и $C(T,H)$ в общем случае не совпадают.

Взаимное влияние этих свойств позволило в настоящей работе теоретически оценить максимально возможный МКЭ в объемных ферромагнитных материалах, испытывающих фазовый переход второго рода, в условиях околокомнатной температуры.

Величина МКЭ определяется в соответствии с соотношением (9). При комнатной температуре (наиболее вероятный диапазон рабочих температур магнитного холодильника) величина $-\frac{T}{C_p}$ принимается постоянной: значение T близко к 300 K, C_p равно 3 R/моль (закон Дюлонга-Пти). Поэтому значение $\Delta T_{\text{адиаб}}$ определяется величиной $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$. Производная намагниченности максимальна вблизи температуры фазового перехода материала и уменьшается при удалении от неё. Соответственно, $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$ принимается равной некоторой отрицательной постоянной ζ (независимой от T и H) внутри определенного температурного интервала вблизи температуры перехода и нулю вне

этого интервала. Изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_M имеет ту же форму, что и $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$, а именно, оно равно некоторой постоянной внутри того же самого температурного интервала вблизи температуры фазового перехода и нулю вне этого интервала. Тогда

$$(-\Delta S)_{макс}=-\int_0^H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH=-\zeta\times H \qquad (10)$$

Из соотношений (9) и (1) и с учетом сделанных предположений следует, что адиабатическое изменение температуры с точностью до множителя определяется изменением магнитной части энтропии по формуле:

$$\Delta T_{адиаб}=-\left(\frac{T}{C_p}\right)\times\zeta\times H=-\left(\frac{T}{C_p}\right)\times\Delta S_{макс} \qquad (11)$$

Если внешнее магнитное поле равно 1 Тл, то площадь под кривой $\Delta S_M\ (T)$ равна изменению намагниченности ΔM. Известно, что намагниченность может варьироваться от 0 до максимального значения ~ 10 μ_B/атом (гольмий) – теоретически максимально возможное значение ΔM. Так как площадь под кривой $\Delta S_M\ (T)$ ограничена, важно получить такую форму кривой, при которой значение ΔM было бы максимальным. Рассмотрим два предельных случая:

1. Широкий, но низкий пик зависимости $\Delta S_M\ (T)$. Конструкционно возможно сделать так, чтобы рабочая температура никогда не выходила за пределы интервала, в котором $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \equiv \zeta = const \neq 0$. Поэтому с точностью до множителя значение ΔT_{ad} определяется высотой пика $\Delta S_M\ (T)$, который достаточно мал в данном конкретном случае. Примеры подобного поведения встречаются в таких материалах, как $La_{0.65}Ca_{0.35}Ti_{1-x}Mn_xO_3$, RNi_2 [89,90]

2. Высокий, но узкий пик зависимости $\Delta S_M\ (T)$. Пусть начальная температура лежит внутри интервала, в котором $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H \equiv \zeta$. Так как приложенное магнитное поле меняется, температура быстро (в силу узости пика) выходит за пределы этого интервала, где $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H = 0$, и дальнейшее изменение температуры невозможно. Поэтому в данном случае максимально возможное $\Delta T_{адиаб}$ равно ширине пика $\Delta S_M\ (T)$. Таким образом, материалы с узким пиком изменения магнитной части энтропии ($Mn_{1+\delta}As_{1-x}Sb_x$, La-Fe-Si,

FeRh, сплавы Гейслера) могут применяться в технологии магнитного охлаждения только для узкого интервала рабочих температур в составном рабочем теле [91–96].

Оптимальный случай достигается [97–99], когда для отношения параметров пика выполняется следующее условие:

$$\frac{(\text{ширина})}{(\text{высота})} = \frac{T}{C_p} \tag{12}$$

или

$$(\text{ширина})^{\mathbf{2}} = \frac{T}{C_p} \times RCP \tag{13}$$

где (ширина) = $\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}}$, RCP (relative cooling power) – относительная мощность охлаждения [100]. Тогда

$$\Delta \boldsymbol{T}_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} = \sqrt{\frac{\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{C_p}} \times \boldsymbol{RCP}} \tag{14}$$

Предполагая для определенности H = 1 Тл:

$$\Delta \boldsymbol{T}_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} = \sqrt{\boldsymbol{T} \times \frac{\Delta \boldsymbol{M}}{\boldsymbol{C_p}} \times (\mathbf{1}\ \text{Тл})} \tag{15}$$

где T ≈ 300 K.

В литературе отсутствуют данные о том, что какой-либо чистый металл превосходит металлический гадолиний по величине МКЭ в области комнатной температуры. Соответственно, для теоретической оценки максимально возможной величины МКЭ согласно соотношению (15) рассмотрим гипотетическое бинарное соединение. Пусть молекула состоит из двух атомов, один из который обладает максимально возможным магнитным моментом, 10 μ_B (например, Но), другой – немагнитен. Таким образом, ΔM = 10 μ_B/молекула. По закону Дюлонга-Пти, C_p = 6 k_B/молекула (более сложные структуры вряд ли будут более предпочтительны в силу того, что у них будет выше значение C_p).

При $T \approx$ 300 K, $\mu_B = 9.27\times10^{-24}$ Дж/Тл и $k_B = 1.38\times10^{-23}$ Дж/К можно получить оценку МКЭ $\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} \approx 18$ К для такого весьма специфического гипотетического соединения. Данный результат правильнее переписать в виде сильного неравенства $\Delta T_{\text{адиаб}} \ll 18$ К.

Любые отклонения от сделанных предположений (неоптимальное отношение параметров пика ΔS_M, наличие немагнитных атомов в составе магнитокалорического материала, использование переходных элементов вместо редкоземельных, учет магнитного

вклада в C_p) неизбежно понизит эту верхнюю оценку (оценка максимального МКЭ в реально существующих магнитокалорических материалах составляет от 8 до 10 К/Тл).

Взаимовлияние и положение аномалий магнитотепловых свойств: теоретическое обоснование и экспериментальные результаты

С учетом соотношения (1) и определения теплоемкости при постоянном давлении $C_p(T,H) = T\left(\frac{\partial S\,(T,H)}{\partial T}\right)_{H,P}$ можно получить:

$$dS\,(T,H)_P = \frac{C_L(T)_P}{T}dT + \frac{C_{el}(T)_P}{T}dT + \frac{C_M(T)_P}{T}dT + \left(\frac{\partial S_M(T,H)}{\partial H}\right)_{T,P}dH, \quad (16)$$

где $C_L\,(T)$ – вклад кристаллической решетки, $C_{el}\,(T)$ – электронный (без магнитного) вклад, $C_M\,(T,\ H)$ – теплоемкость магнитной подсистемы. Таким образом, теплоемкость магнитного материала представляет собой сумму электронной, магнитной теплоемкостей и теплоемкости кристаллической решетки. Электронная и решеточная теплоемкости слабо зависят от внешнего магнитного поля, в отличие от магнитного вклада, который и определяет величину МКЭ.

Как показано в работах [79,102], точное значение температуры, при которой МКЭ в ферромагнитных материалах достигает максимума, должно быть выше температуры максимума теплоемкости в нулевом магнитном поле согласно соотношению:

$$\Delta T_S(T,H)_{\text{макс}} = -T_1\Delta C(T,H), \quad (17)$$

где

$$\Delta C(T,H) = \frac{C(T_1,H) - C(T_2,H)}{C(T_1,H)}, \quad (18)$$

Здесь T_1 и T_2 – начальная и конечная температуры образца, соответственно.

При определенных условиях (низкое магнитное поле при относительно высокой температуре) величиной $\frac{\Delta T_S(T_1,H)_{\text{макс}}}{T_1}$ можно пренебречь. Таким образом, соотношение (18) при $T_{\text{макс}}(H)$, в которой МКЭ достигает своего максимума, можно аппроксимировать следующим образом:

$$C(T_{\text{макс}},H) \cong C(T_2,H) \quad (19)$$

Магнитные материалы, как правило, претерпевают несколько фазовых переходов. Знак МКЭ зависит от знака производной $dH_{\text{крит}}/dT$, где $H_{крит}$ – критическое поле, при котором происходит фазовый переход (в общем случае, зависит от температуры). Например, в диспрозии с отрицательным МКЭ в слабом поле граница фазы смещается в сторону низких температур (*Рисунок 2* в [103]). В простых ферромагнитных материалах (с

одним фазовым переходом) и при известном изменении магнитного поля можно определить характеристическую температуру $\Theta(H)$, вблизи которой наблюдается максимум МКЭ [102]. Эта температура выше, чем температура, при которой в нулевом магнитном поле наблюдается максимум теплоемкости. В общем случае, если магнитное упорядочение отличается от состояния с дальним порядком (ФМ или АФМ) или если в материале наблюдается больше одного магнитного фазового перехода, зависимость МКЭ от температуры становится более сложной (появляются дополнительные максимумы и минимумы); ее форма зависит от количества экстремумов и от текущего положения характеристических температур $\Theta(H)$ (например, в диспрозии, Рисунок 12 в [104]).

Изменение температуры материала, вызванное МКЭ, не может служить причиной возникновения новой фазы. В частности, гадолиний при нагревании только за счет магнитокалорического эффекта не претерпевает фазовый переход ФМ-ПМ. Чистый полевой переход в гадолинии экспериментально не наблюдается (Рисунок 1 в [103]). Соответственно, можно предположить, что температура фазовой трансформации смещается от соответствующего значения, при котором происходит фазовый переход в нулевом поле, быстрее, чем увеличивается МКЭ во внешнем магнитном поле, таким образом, удельное значение МКЭ в конкретном материале не превышает значение $dT_{\text{пер}}/dH$, где $T_{пер}$ – температура перехода.

Поведение аномалий МКЭ, намагниченности, изменения магнитной части энтропии и теплоемкости (их относительное расположение и смещение друг относительно друга) было ранее рассмотрено в работе автора [A41] на примере поликристаллического гадолиния (*Рисунок 1*).

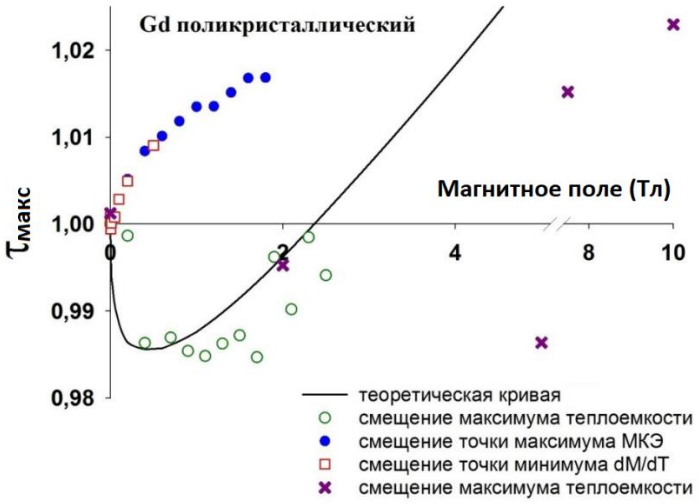


Рисунок 1. Зависимость смещения точки максимума МКЭ, точки минимума производной намагниченности по температуре и теплоемкости в поликристаллическом образце

гадолиния (99.99+ масс. %) от внешнего магнитного поля. На рисунке $\tau_{\text{макс}} = dT_{\text{макс}}/T_C$, *где* $T_{макс}$ – *температура, в которой наблюдается максимум теплоемкости. Сплошная линия – теоретическая кривая смещения максимума магнитной части теплоемкости по данным работы [105].*

Температура максимума МКЭ смещается в сторону более высоких значений с примерной скоростью 2 К/Тл независимо от величины магнитного поля. Данное обстоятельство согласуется с предположением о том, что максимум МКЭ смещается с полем в ту же сторону, что и точка пересечения зависимостей теплоемкости в нулевом и ненулевом магнитном поле [102]. Поведение минимума производной намагниченности по температуре $\left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H$ аналогично поведению максимума МКЭ: он также смещается в сторону более высоких температур с увеличением внешнего магнитного поля. Наиболее интересным оказалось явление немонотонного смещения максимума теплоемкости при увеличении магнитного поля (максимум вначале смещается в сторону более низких температур по сравнению с температурой максимума в нулевом поле, при достижении некоторого критического поля максимум теплоёмкости начинает смещаться в противоположную сторону). Данное поведение было ранее теоретически предсказано в работе [105], и ранее подтверждено автором на примере поликристаллического гадолиния [А41]. В настоящей работе экспериментальные исследования смещения максимума теплоемкости были проведены на монокристаллических образцах тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия). На *Рисунке 2* представлено смещение максимума магнитной теплоемкости тяжелых РЗМ в зависимости от внешнего магнитного поля, где $\tau_{\text{макс}} = T/T_{\text{макс}}$ – отношение текущей температуры к значению Т, при котором наблюдается максимум магнитной теплоемкости в магнитном поле. Экспериментальные данные, полученные автором в настоящей работе и взятые из литературы (эрбий, тулий), сравниваются с рассчитанными теоретически (рисунок 9 из работы [105]). Можно заметить общую неочевидную тенденцию поведения магнитной части теплоемкости для всех рассматриваемых металлов: наблюдается некоторая критическая величина внешнего магнитного поля, по достижении которой максимум начинается смещаться в сторону более высоких температур. В настоящей работе получены следующие экспериментальные значения величины этого поля: Gd – 1.8 Тл; Tb – 0.3 Тл; Dy – 0.3 Тл; Ho – 2 Тл; Er – 2.3 Тл, при теоретическом значении около 0.4 Тл [105].

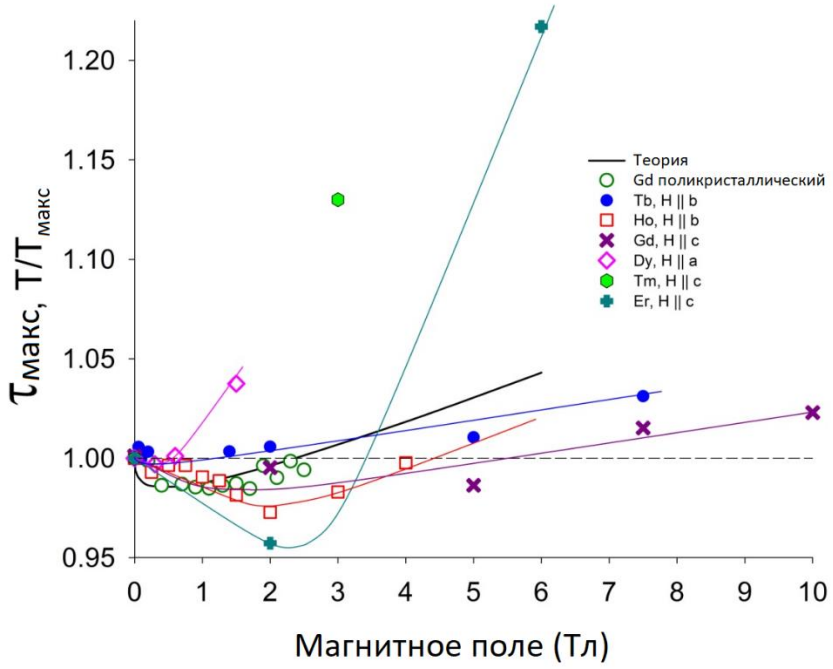


Рисунок 2. Зависимости положения максимума магнитной теплоемкости тяжелых РЗМ от внешнего магнитного поля. Экспериментальные данные для Er взяты из работы [106], Tm – [107]. Сплошные линии не являются аппроксимацией, нанесены для демонстрации тренда. Теоретическая кривая (черная) взята из работы [105].

Таким образом, во всех тяжелых РЗМ экспериментально наблюдается общее индуцированное внешним магнитным полем немонотонное поведение магнитной части теплоемкости: в низких полях (согласно определению, принятому в работе) максимум смещается в сторону низких температур, величина смещения принципиально зависит от формы пика теплоемкости конкретного металла. В сильных полях максимум смещается в сторону более высоких температур. Такое поведение полностью объясняется из рассмотрения единого уравнения состояния ферромагнитных материалов, введенного в работе [105]. Возрастающая часть зависимости на *Рисунке 2* чрезвычайно чувствительна к нулевому члену в разложении термодинамического потенциала согласно теории Ландау-Гинзбурга для ферромагнетиков $\Phi(M,H,T) = \Phi_0 + \frac{1}{2}AM^2 + \frac{1}{4}BM^4 + \frac{1}{6}CM^6 + \cdots - MH$ [108,109] и может использоваться для нахождения его значения [105]. Интерес к данному явлению обусловлен прямой взаимосвязью положения максимумов теплоемкости и МКЭ, описанному выше в данной главе и в литературе [79].

В магнитокалорических материалах часто наблюдается одновременное проявление не только значительных магнитотепловых свойств, например, МКЭ, но и свойств другого происхождения. Такие материалы, как NiTi, при фазовом переходе демонстрируют как МКЭ, так и эффект памяти формы [110,111]. Сплавы семейства FeRh обладают не только

большим МКЭ [112], но и проявляют значительную спонтанную объемную магнитострикцию [113] и магнитное сопротивление [114]. Кроме того, данные сплавы демонстрируют значительное снижение удельного электросопротивления вблизи фазового перехода АФМ-ФМ [115]. Подобные взаимосвязи наблюдаются также в сплавах $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ [116]. Кроме того, магнитные трансформации часто сопровождаются аномальным тепловым расширением [117–119]. В отдельных случаях значительный МКЭ обусловлен существенным электронным вкладом в суммарную энтропию материала. Так, в некоторых катализаторах [120] наблюдается значительная величина электронной плотности состояний с энергией Ферми, что, согласно соотношению (4), влияет на магнитокалорический отклик материала.

Рассмотрев теоретические аспекты взаимосвязи МКЭ и других свойств магнитных материалов, целесообразно перейти к вопросам практического поиска перспективных материалов с гигантским МКЭ и их экспериментального изучения.

Материалы с гигантским МКЭ: обзор и подходы к выбору перспективных составов

Точного определения гигантского магнитокалорического эффекта не существует. История термина началась с теоретического предсказания [121] гигантского изменения электронной части энтропии в процессе изоструктурного метамагнитного фазового перехода между ФМ и АФМ состояниями в сплавах FeRh. Прогноз основывался на более ранних измерениях магнитных свойств и рассчитанных значениях спиновой плотности в сплавах FeRh [122,123]. Позднее экспериментальное значение МКЭ в закаленном образце сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ составило 12 К/Тл. [112] Данные результаты впоследствии были подтверждены в других работах по изучению МКЭ в сплавах железо-родий [51,76,124]. Несмотря на это, только обнаружение гигантского МКЭ в $Gd_5Si_2Ge_2$ в 1997 г. вызвало практический интерес [42] и привело к лавинообразному росту числа исследований по данному направлению *(Рисунок 3(б)*). После тщательного поиска [125] были найдены другие материалы с гигантским МКЭ. Большинство из них содержали дефицитные, редкоземельные или токсичные элементы (*Рисунок 3(д)*).

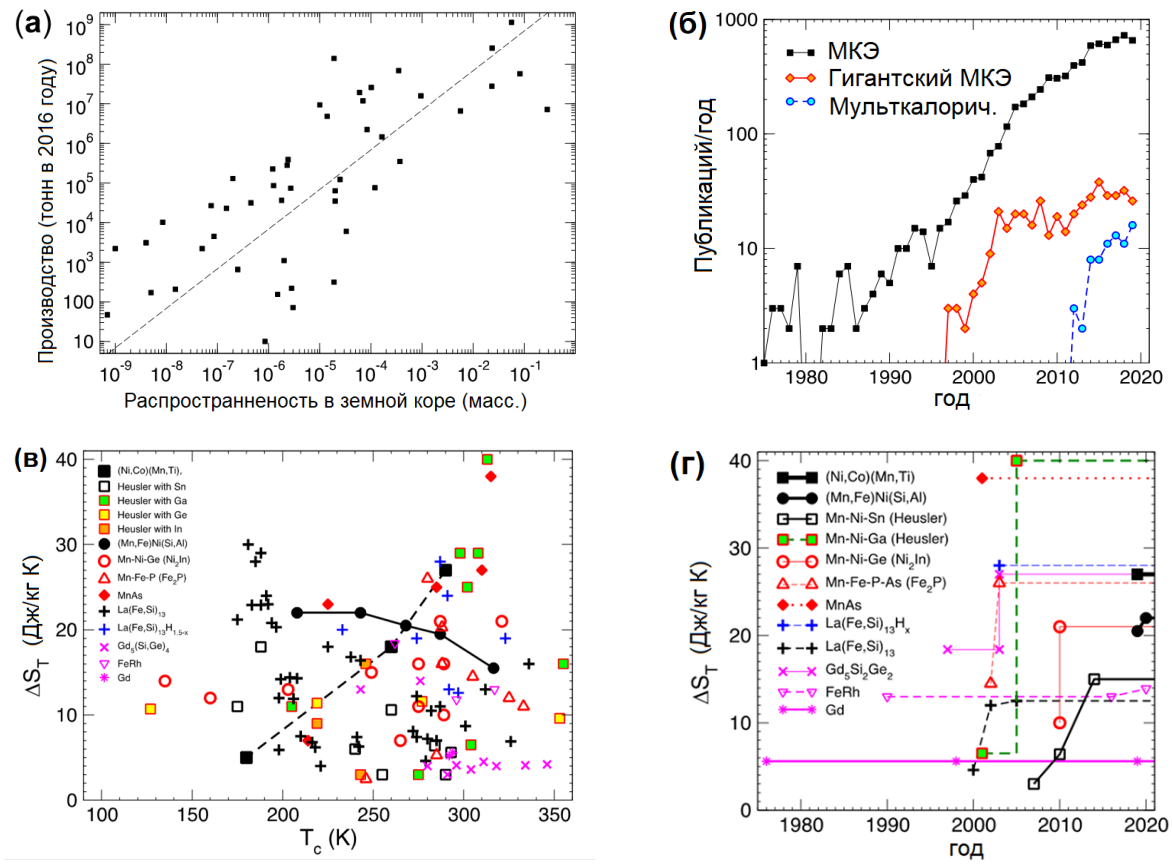


Рисунок 3. (а) Сравнение ежегодного мирового производства и распространенности химических элементов в верхнем слое Земли. (б) Число ежегодных публикаций о магнитокалорическом, гигантском магнитокалорическом эффекте и мультикалорическом эффекте (название, аннотация и ключевые слова) в Web of Science Core collection. (в) Изменение изотермической части энтропии, ΔS_T во внешнем магнитном поле 2 Тл в зависимости от температуры фазового перехода, T_C (K). (г) эволюция величины ΔS_T в магнитном поле 2 Тл для выбранных классов МКЭ материалов. Материалы, состоящие из распространенных нетоксичных элементов, обозначены черным цветом. Другими цветами выделены дефицитные или токсичные материалы; гидриды, выделяющие водород, – синим цветом.

Таким образом, распространенность элементов, их токсичность, безопасность, электронная структура и магнитные свойства ограничивают класс МКЭ материалов. Например, большинство РЗМ (за исключением относительно дешевых лантана и церия) относится к дефицитным материалам, поэтому их применение в серийном производстве не приветствуется. Кроме того, из-за токсичности нежелательными являются мышьяк и сурьма. Так, при разработке концепции метода калорического охлаждения (консорциум CaloriCool) [125] более десяти тысяч магнитных фазовых превращений были подвержены

быстрому скрининг-анализу, менее сотни систем были предварительно отобраны, из них менее десяти оказались многообещающими, но только два материала были запатентованы [97,98].

С точки зрения массового внедрения технологии магнитного охлаждения (наиболее обсуждаемая область применения магнитокалорического эффекта) большинство изучаемых в настоящее время магнитокалорических материалов неприменимо: в составе имеются драгоценные металлы (Rh, Pd) [76,112,124], редкоземельные элементы [78,128–131], дорогой германий [42,132–135] или галлий [136,137], токсичные элементы [44,138–140], или газообразный водород [141–144].

В настоящей работе был проведен анализ всех магнитокалорических материалов, существующих в мире (исчерпывающий на настоящий момент список приведен в работе автора [А7]), и в результате был отобран ряд материалов, которые могут применяться в промышленном масштабе, с учетом ранее названных ограничений. Результаты представлены в *Таблице 1*. Перечисленные в таблице материалы никоим образом не ограничивают научный поиск в области магнитокалорических материалов, общее число которых составляет в настоящее время несколько сотен.

Таблица 1. Состав (с дефицитными или нежелательными элементами, при их наличии). МКЭ ΔS_T (Дж кг$^{-1}$ K^{-1}) и ΔT_S (K) в поле 2 Тл, температура фазового перехода, T_C (K), и ширина петли гистерезиса, $\Delta T_{гист}$ (K).

Состав	**ΔS_T (Дж/моль K)**	**T_C (K)**	**ΔT_S (K)**	**$\Delta T_{гист}$ (K)**	**Дефицитный элемент в составе**	**Ссылка**	**Год открытия**
$Ni_{37.5}Co_{12.5}Mn_{35}Ti_{15}$	27	290			-	[145]	2019
$Ni_{36.3}Co_{13.7}Mn_{35}Ti_{15}$	18	260			-	[145]	2019
$Ni_{35}Co_{15}Mn_{35}Ti_{15}$	5	180			-	[145]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.95}Al_{0.05}$	15.5	316.5			-	[146]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.945}Al_{0.055}$	19.5	287			-	[146]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.94}Al_{0.06}$	20.5	268			-	[146]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.935}Al_{0.065}$	22	243			-	[146]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.93}Al_{0.07}$	22	208			-	[146]	2019
$Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{0.94}Al_{0.06}B_{0.05}$	22	283		25 [1]	-	[146]	2020
$Ni_{44.5}Mn_{37}Fe_{6.7}Sn_{11.8}$	5.6	293			-	[147]	2010
$Ni_{44.2}Mn_{39.3}Fe_{4.9}Sn_{11.6}$	6.4	284			-	[147]	2010
$Ni_{44.4}Mn_{44.1}Sn_{11.5}$	10.6	260			-	[147]	2010

$Ni_{50.2}Mn_{35.0}In_{14.8}$	18	301	1.2	3.6	In	[148]	2016
$Ni_{49.6}Mn_{35.6}In_{14.8}$	7.5	268	1.6	7.9	In	[148]	2016
$Ni_{45.7}Mn_{36.6}Co_{4.2}In_{13.5}$	10.5	289	3.0	10	In	[149]	2015
$Ni_{55.4}Mn_{20}Ga_{24.6}$	40	313	1.5	8	Ga	[137]	2005
$MnFeP_{0.45}As_{0.55}$	14.5	300		1 [1]	As [4]	[140]	2002
MnAs	38	315			As [4]	[138]	2001
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	5.7	260	2.3		-	[150]	2019
$La(Fe,Co,Al)_{13}$	-	0-400	-	-	-	[151]	1992
$LaFe_{11.4}Si_{1.6}$	14 [1]	209			-	[152]	2000
$LaFe_{11.4}Si_{1.6}$	14.3	208			-	[153]	2001
$LaFe_{11.4}Si_{1.6}$	14.2	199			-	[154]	2009
$LaFe_{11.7}Si_{1.3}$	25	188	4	2	-	[155]	2005
$LaFe_{11.2}Co_{0.7}Si_{1.1}$	12.5	274	2.4	2	-	[155]	2005
$LaFe_{11.12}Co_{0.711}Al_{1.17}$	4.6	279			-	[152]	2000
$La(Fe_{0.96}Co_{0.04})_{11.9}Si_{1.1}$	16.4	243			-	[156]	2005
$La(Fe_{0.88}Co_{0.12})_{13}H_{1.5}$	19	323	6.8	1 [1]	H [5]	[141]	2003
$La(Fe_{0.89}Co_{0.11})_{13}H_{1.3}$	24	291	6.9	1 [1]	H [5]	[141]	2003
$La(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{13}H_{1.1}$	28	287	7.1	1 [1]	H [5]	[141]	2003
$Fe_{49}Rh_{51}$ [3]		313	12.9	8.5	Rh [6]	[112]	1990
$Fe_{49}Rh_{51}$	13 [1]	317	- 9.2 [2]	10 [1]	Rh [6]	[93]	2016
$Fe_{49}Rh_{51}$	13.9				Rh [6]	[51]	2020
$Gd_5Si_2Ge_2$	18.4	262	4.9	5	Gd,Ge	[42]	1997
$Gd_5Si_2Ge_2$	15	277	5 [1]		Gd,Ge	[135]	2003
$Gd_5Si_2Ge_2$ [3]	27	270	7		Gd,Ge	[135]	2003
Gd_5Si_4	4.2	346			Gd	[157]	2001
Gd	6 [1]	293	4 [1]		Gd	[158]	1976
Gd	5.6	294	5 [1]		Gd	[128]	1998
Gd	5.2	292	4.7		Gd	[159]	2019

[1] Приблизительное значение. [2] ΔT_S снижается с 9.2 K до 6.2 K при циклическом изменении магнитного поля (максимальное изменение 1.9 Тл). [3] Тепловая обработка. [4] Токсичный элемент. [5] Гидриды выделяют взрывоопасный водород. [6] Драгоценный металл.

МКЭ также зависит от типа кристаллической решетки. На *Рисунке 4* показаны подклассы кристаллических структур материалов с гигантским МКЭ.

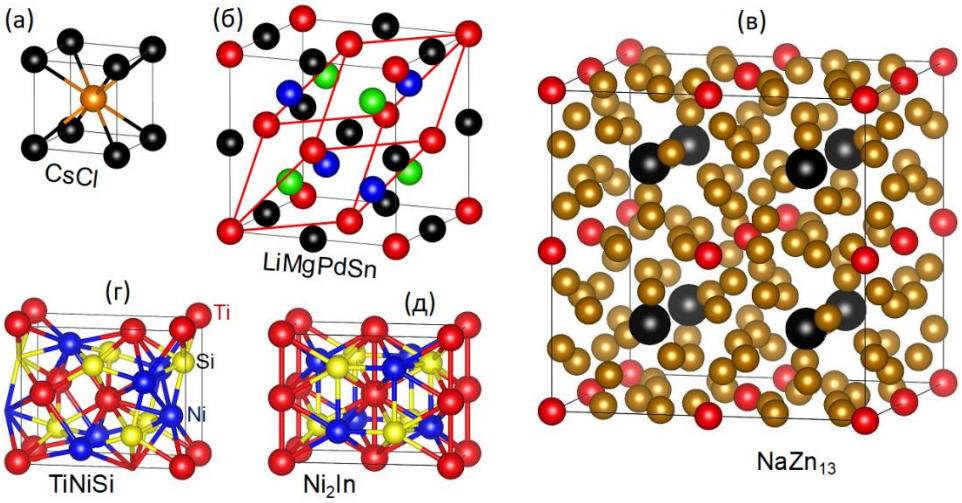


Рисунок 4. Кристаллические структуры: (а) кубическая бинарная кристаллическая решетка B2 типа CsCl (со связями между ближайшими соседними атомами); (б) решетка четверных гейслеровых сплавов типа LiMgPdSn (красной линией обозначена 4-х атомная примитивная элементарная ячейка); (в) кубическая структура сплава $La(Fe,Si)_{13}$ типа $NaZn_{13}$ (La - черный, Fe_1 - красный, узлы Fe_2, занятые атомами Fe+Si - оранжевые); (г) ромбическая тернарная структура типа TiNiSi; и (д) гексагональная структура типа Ni_2In в ромбической суперячейке (Ni_1 - красный, Ni_2 - синий, In - желтый).

Анализ *Таблицы 1* показывает, что материалы со значительным МКЭ, состоящие из недефицитных и нетоксичных элементов, включают вещества с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) типа A2, B2 [145] или структурой сплавов Гейслера [137,160–166] (с возможным тетрагональным искажением или без него), сплавы $Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{1-x}Al_x$ [146] с фазовым переходом от ромбической структуры типа TiNiSi в гексагональную типа Ni_2In, сплавы $LaFe_{13-x}Si_x$ [154,167,168] со структурой типа $NaZn_{13}$ 1:13. Важно отметить, что материалы с плотноупакованной структурой, например, с гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотноупакованной (ГПУ), как правило, не демонстрируют гигантский МКЭ в полях, приемлемых для практического применения (1-2 Тл) [18].

МКЭ также зависит от атомного порядка. Например, закаленный образец сплава FeRh демонстрирует больший МКЭ, чем отожженный [112]. Зависимость МКЭ от атомного дальнего порядка наблюдалась в сплавах Ni-Co-Mn-Ti со структурой B2 [145] и других материалах [169]. На *Рисунке 4 (а,б)* показаны бинарные структуры типа B2 и четверные гейслеровы структуры, обладающие одной и той же ОЦК решеткой; данные структуры отличаются атомным порядком. На *Рисунке 4 (г,д)* представлены низкотемпературная ромбическая и высокотемпературная гексагональная структуры сплава $Mn_{0.5}Fe_{0.5}NiSi_{1-x}Al_x$ [146], с различным атомным порядком подрешеток (Mn,Fe) и (Si,Al).

Многие материалы с гигантским МКЭ претерпевают фазовый переход первого рода. Большой термомагнитный гистерезис, сопровождающий такие фазовые переходы, приводит к потере энергии, генерируемой в виде тепла, что ограничивает применимость материалов для магнитокалорического охлаждения, при этом в работе [170] описаны его причины и способы преодоления отрицательных последствий. Первыми примерами созданных с использованием описанных способов магнитокалорических материалов с фазовым переходом первого рода, в которых наблюдается ничтожно малый гистерезис, являются Eu_2In [171] и Pr_2In [172]. Однако не только гистерезис, но и старение материала при циклическом изменении магнитного поля (режим работы реального магнитного холодильника) влияет на величину МКЭ, понижая ее во втором и последующих циклах изменения магнитного поля [A53,76]. Данное явление было впервые открыто автором в сплавах железо-родий и опубликовано в работе [A53], одновременно с группой, работающей в Техническом университете г. Дармштадт, и подробно описывается в Главе 3 настоящей работы. С практической точки зрения, вместе с гистерезисом старение снижает эффективность охлаждения в магнитных холодильных установках. Объяснение происхождения необратимости во время первого цикла охлаждения и снижение МКЭ во время последующих циклов может помочь обнаружить новые материалы, которые сохраняют магнитокалорические свойства на протяжении всей работы.

Таким образом, величина МКЭ зависит от многих параметров: химический состав, кристаллическая структура, атомный порядок, температурная обработка материала, величина и частота изменения внешнего магнитного поля, гистерезисные явления. Из-за многомерного параметрического пространства прямое сравнение МКЭ в различных материалах является неоднозначным и зачастую некорректным [173].

Стремительный рост исследований в области поиска магнитокалорических материалов привел не только к увеличению числа новых материалов, но и к существенному расширению спектра их практического применения. МКЭ, помимо традиционных методов получения сверхнизких температур и магнитного охлаждения, все больше применяют в биомедицине: для метода магнитожидкостного гипертермического лечения злокачественных новообразований и целевой доставки лекарства [9,71].

Универсальная кривая магнитокалорического эффекта: применение для тяжелых редкоземельных металлов

Как показано выше, список известных магнитокалорических материалов постоянно расширяется. В связи с этим, актуальной задачей является максимально быстрая, но вместе с тем достоверная, характеризация всего многообразия существующих материалов с целью

выбора наиболее перспективных с точки зрения величины МКЭ. Для данных целей в настоящей работе разработан метод построения универсальной кривой для МКЭ.

В работах [174–176] предложена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для изотермического изменения магнитной части энтропии ΔS_M (T) в материалах с фазовым переходом второго рода. Было показано, что температурные зависимости магнитной части энтропии в различных магнитных полях при соответствующем нормировании осей сводятся в одну универсальную кривую для изменения магнитной части энтропии ΔS_M (T).

Нормирование осей температуры и магнитной части энтропии осуществляется согласно формулам:

$$\Theta = \frac{T - T_C}{T_{\text{оп1}} - T_C}; T \geq T_C,$$

$$\Theta = -\frac{T - T_C}{T_{\text{оп2}} - T_C}; T \leq T_C, \qquad (20)$$

$$\Delta S'_M = \frac{\Delta S_M}{\Delta S_M^{\text{макс}}},$$

где Θ и $\Delta S'_M$ - относительные (перенормированные) значения температуры и энтропии, T – температура образца, $T_{\text{оп1}}$ и $T_{\text{оп2}}$ – «опорные» (используемые при построении универсальной кривой) значения температуры на зависимости ΔS_M (T) выше и ниже температуры фазового перехода второго рода, $\Delta S_M^{\text{макс}}$ - максимальное значение изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(T)$.

Теоретической основой построения универсальной кривой для изменения магнитной части энтропии являются законы «скейлинга» [174]. При этом, изменение магнитной части является расчетным параметром, лишь косвенно характеризующим МКЭ в материалах, что неизбежно увеличивает ошибку в определении МКЭ по сравнению с прямыми методами, что было ранее показано автором в работах [A21,A41]. В настоящей работе теоретическое обоснование феноменологической процедуры построения универсальной кривой для изменения магнитной части энтропии было распространено на соответствующую процедуру для адиабатического изменения температуры.

В работе [177] исследовались зависимости удельной теплоемкости образца c_p от величины $\frac{t}{H^{1/\Delta}}$, где $t = {(T - T_C)}/{T_C}$, T - температура образца, T_C - температура Кюри, H –

внешнее магнитное поле, Δ - критический индекс. Было показано, что эти зависимости сходятся в одну эталонную кривую зависимости $c_p\left(\frac{t}{H^{1/\Delta}}\right)$. Соответственно, согласно соотношению (11) зависимости адиабатического изменения температуры материала от температуры, измеренные при различных значениях внешнего магнитного поля, должны сходиться в одну универсальную кривую зависимости адиабатического изменения температуры от температуры. При этом, в основе данного подхода лежало сильное упрощение: фактическое отсутствие зависимости теплоемкости от магнитного поля или, в случае наличия такой зависимости, ее полное совпадение для теплоемкости и МКЭ вблизи температуры Кюри.

В работах автора [A16,A41] предложена феноменологическая процедура построения универсальной кривой непосредственно для адиабатического измерения температуры. В отличие от ранее изложенного метода построения универсальной кривой она не использует фактически некорректные упрощения, а также экспериментальная проверка правильности предложенной процедуры является более легкой, так как сводится к непосредственному измерению величины МКЭ в различных материалах.

Прямые измерения МКЭ в настоящей главе и работе в целом проводились в квазиадиабатических условиях в магнитных полях до 1.87 Тл в диапазоне температур 77 – 350 К на установке MagEq MMS 801 производства компании ООО «Перспективные магнитные технологии и консультации». Установка позволяет измерять полевые зависимости МКЭ при различных температурах и скоростях изменения магнитного поля в автоматическом и ручном режимах [41,178,179].

Структурная схема установки приведена на *Рисунке 5*. Она состоит из следующих основных частей:

1. Управляемый компьютером источник изменяющегося магнитного поля на основе Хальбач-цилиндров из постоянных магнитов NdFeB.

2. Измерительная вставка с держателем.

3. Дьюар для жидкого азота с хвостовиком.

4. Устройство сбора и обработки данных и контроля процесса измерений, включающее в себя: систему измерения и контроля магнитного поля, систему измерения и контроля температуры, систему измерения МКЭ (адиабатического изменения температуры) и управляющий компьютер.

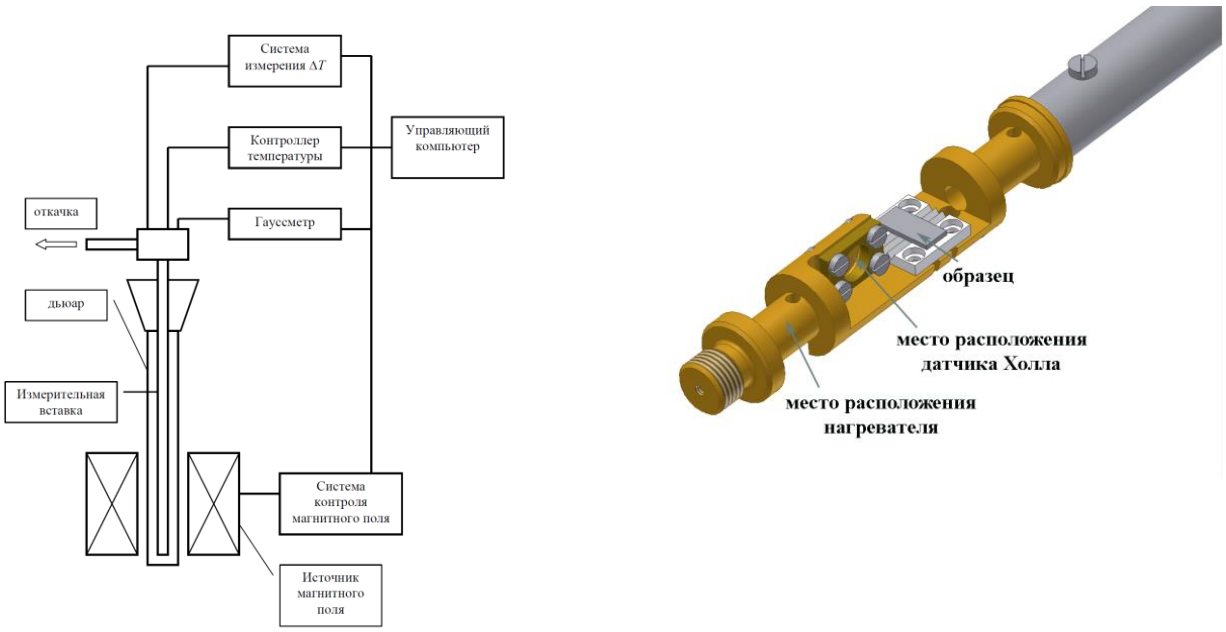


Рисунок 5. (а) Структурная схема установки для измерения МКЭ, (б) Держатель образца вставки МКЭ (датчик Холла, термопара и нагреватели не показаны)

Источник магнитного поля на постоянных магнитах создает изменяющееся магнитное поле, действующее на образец, помещенный в измерительную вакуумную вставку, что вызывает изменение температуры образца, то есть МКЭ. Система измерения включает в себя термопару, помещенную на исследуемый образец, а также вольтметр Agilent 34420A. Датчик Холла, расположенный около образца, и гауссметр позволяют измерять величину магнитного поля и ее изменение во времени. Управляющий компьютер производит запись величин ΔT и H, изменяющихся во время процесса измерения. На основе этих данных компьютерная программа строит зависимости $\Delta T(H)$. Источник магнитного поля управляется контроллером движения National Instruments (NI) Two Axis PCI 7340 и блоком питания магнита, что позволяет устанавливать необходимую скорость изменения магнитного поля. Образец располагается параллельно прикладываемому внешнему магнитному полю.

На *Рисунке 6* представлены зависимости $\Delta T_{\text{адиаб}}(T)$ поликристаллического гадолиния при различных значениях внешнего магнитного поля.

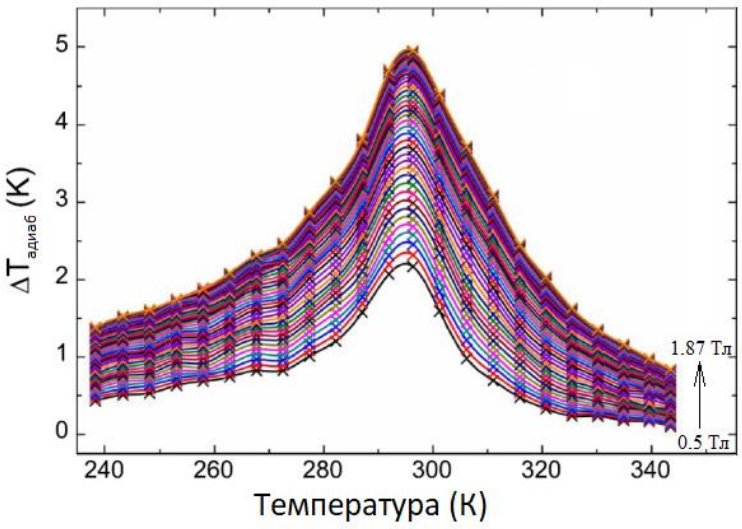


Рисунок 6. Температурные зависимости адиабатического изменения температуры в поликристаллическом гадолинии в диапазоне магнитных полей 0.5÷1.87 Тл, шаг по магнитному полю 0.04 Тл.

В точке максимума МКЭ поведение полевой зависимости $\Delta T_{\text{адиаб}}$ может быть описано степенным законом $\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}} \sim H^p$ по аналогии со степенным законом для ΔS_M [180]. Числовое значение степени $p = 0.70 \pm 0.01$ получается в результате нелинейной аппроксимации экспериментальных данных на *Рисунке 6*.

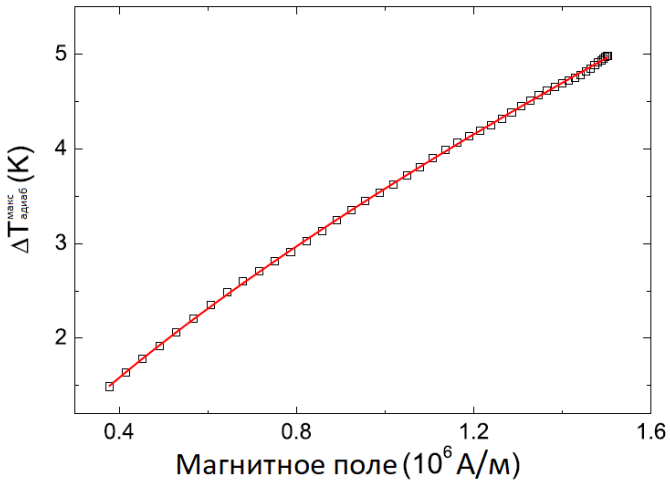


Рисунок 7. Полевая зависимость максимального адиабатического изменения температуры, полученная из сплайн-интерполяции данных Рисунка 6. Линия соответствует аппроксимации зависимости степенным законом.

Результат находится в хорошем согласии с литературными данными [181], при этом значение степени отличается от значения для ΔS_M в Gd [182], а также от значения 2/3, которое следует из модели среднего поля [180].

Как следует из работы [177], теплоемкость изменяется с полем по закону:

$$\frac{\mathrm{c}_p(t,H)}{H^{-\alpha/\Delta}} = \mathrm{c}\left(\frac{\mathrm{H}}{|\mathrm{t}|^{\Delta}}\right) \tag{21}$$

где *c* - функция «скейлинга».

Магнитное уравнение состояния с использованием законов скейлинга можно записать следующим образом:

$$\frac{M}{|\mathrm{t}|^{\beta}} = \mathrm{m}_{\pm}\left(\frac{\mathrm{H}}{|\mathrm{t}|^{\Delta}}\right), \tag{22}$$

где $t = {(T - T_C)}/{T_C}$ – приведенная температура, $T_C -$ температура Кюри, $\Delta = \beta\delta$ – критический показатель степени, относится к критическим индексам, описывающим аномалии термодинамических характеристики системы в области фазового перехода; знак плюс (минус) отвечает случаям *t>0 (t<0)*, соответственно. Таким образом, соотношение для МКЭ (9) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned}\Delta T_{ad} &= -\int_0^{H/|t|^{\Delta}} dx \frac{T}{H^{-\alpha/\Delta}c(x)}|t|^{1-\alpha}\left(\beta m_{\pm}(x) - \Delta x m'(x)\right) \\ &= -|t|\int_0^{H/|t|^{\Delta}} dx \frac{T}{c(x)} x^{\frac{\alpha}{\Delta}}\left(\beta m_{\pm}(x) - \Delta x m'(x)\right) = |t|\tilde{f}\left(\frac{t}{H^{\frac{1}{\Delta}}}\right) \\ &= H^{\frac{1}{\Delta}} f\left(\frac{t}{H^{\frac{1}{\Delta}}}\right)\end{aligned} \tag{23}$$

Данное соотношение показывает, что, если приведенная температура t изменяется пропорционально $H^{1/\Delta}$, и адиабатическое изменение температуры также изменяется пропорционально $H^{1/\Delta}$, экспериментальные данные описываются одной кривой. Так как физический смысл $\Delta T_{\text{адиаб}}$ – изменение температуры, то эта величина подчиняется тем же самым законам скейлинга, что и вся ось температур. Следует отметить, что магнитная часть энтропии изменяется с полем по-другому: она пропорциональна $H^{(1-\alpha)/\Delta}$ (где $1 - \alpha = \beta + \Delta - 1$) [174]. В модели среднего поля $\alpha = 0$, и полевые зависимости для обеих величин

совпадают, как и предсказано в работе [180]. Однако, для любых других значений критических индексов полевые зависимости $\Delta T_{\text{адиаб}}$ и ΔS_M различны, что находится в согласии с экспериментальными результатами настоящей работы (*Рисунок 12*).

Феноменологическая процедура построения универсальной кривой для $\Delta T_{\text{адиаб}}$ состоит в нормировке кривых МКЭ относительно их максимума и перенормировке оси температур в соответствии с формулой $\Theta = \frac{T-T_C}{T_{\text{оп}}-T_C}$, где $T_{\text{оп}}$ - температура в такой точке каждой кривой, для которой выполняется соотношение $\frac{\Delta T_{\text{адиаб}}}{\Delta T_{\text{адиаб}}^{\text{макс}}} = k$ при $T > T_C$, и k - константа, меньшая любой наперед заданной величины (в данной работе $k = 0.5$), которая вводится для выбора эквивалентных точек на разных экспериментальных кривых при той же самой приведенной температуре $\Theta = 1$. На *Рисунке 8* представлена универсальная кривая для экспериментальных кривых $\Delta T_{\text{адиаб}}(T, H)$.

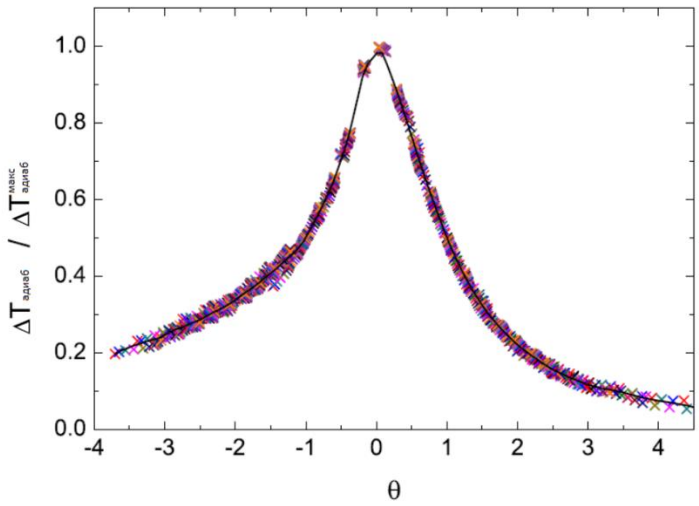


Рисунок 8. Универсальная кривая для кривых адиабатического изменения температуры гадолиния. Сплошная линия изображает усреднение различных кривых, соответствующих различным полям.

Согласие между описанной феноменологической процедурой построения универсальной кривой и соотношением (23) можно проверить, построив полевую зависимость опорной температуры $\boldsymbol{T}_{\text{оп}}$: она должна изменяться с полем точно так же, как и $\Delta \boldsymbol{T}_{\text{адиаб}}$. По этой причине нелинейная аппроксимация данных была использована для построения оси абсцисс на *Рисунке 9*.

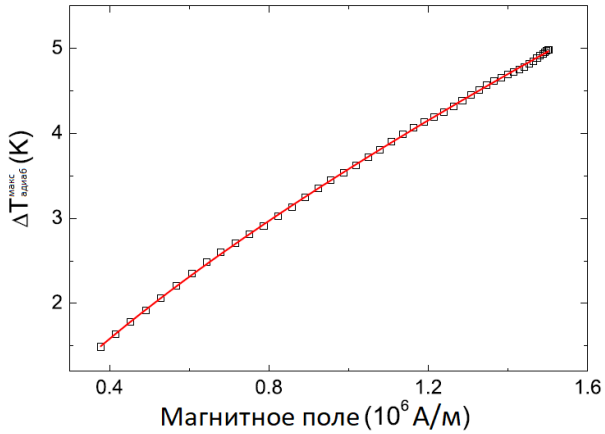


Рисунок 9. Полевая зависимость опорной температуры, используемой для построения универсальной кривой гадолиния. Значение показателя степени Δ было получено по данным Рисунка 7.

Дальнейшая проверка показала, что температура максимума адиабатического изменения температуры T_{pk} меняется с полем аналогичным образом. Пересечение графиков линейных интерполяций обеих температур с вертикальной осью должно дать значение температуры Кюри гадолиния – 293 К. В результате интерполяции зависимостей опорной и температуры максимума МКЭ получены значения 294.5±0.1 К и 294.3±0.1 К, соответственно, что подтверждает хорошее согласие между теорией и экспериментом.

Описанный метод можно использовать при лабораторных исследованиях МКЭ в тех случаях, когда, например, значения температуры или магнитного поля выходят за пределы технических возможностей измерительного оборудования. Кроме того, данный метод может быть использован для увеличения информативности экспериментальных данных и в качестве простой проверочной процедуры (экспресс-анализ) при описании свойств материалов.

В частности, данная универсальная кривая может быть использована для построения зависимостей $\Delta T_{\text{адиаб}}$ всех тяжелых редкоземельных металлов. Хорошо известно, что в тяжелых РЗМ наблюдается множество фазовых переходов, при этом максимум МКЭ, как правило, наблюдается при фазовом переходе второго рода в окрестности температуры Нееля (в металлах от тербия до тулия при данной температуре происходит переход АФМ-ПМ) [25]. В случае гадолиния единственный в металле переход ФМ-ПМ наблюдается при температуре Кюри, и он также является фазовым переходом второго рода. Поэтому использование метода построения универсальной кривой, предложенного выше для гадолиния, справедливо в случае тяжелых РЗМ в той части фазовой диаграммы, где происходит магнитный фазовый переход второго рода. При этом, рассмотрение

универсального подхода к построению зависимости МКЭ в материалах, претерпевающих несколько фазовых переходов, встречается весьма редко (сплав гадолиний-палладий) [183], а тяжелые РЗМ, за исключением гадолиния, ранее не рассматривались.

В настоящей работе были проведены прямые измерения МКЭ тербия, диспрозия и гольмия. Результаты измерения МКЭ гадолиния взяты из работ автора [A14,A41], эрбия и тулия – из литературных данных [29,33]. Они использовались для построения универсальных кривых каждого металла согласно вышеописанной процедуре. Результаты измерений МКЭ и построенные по этим данным универсальные кривые представлены на *Рисунке 10.*

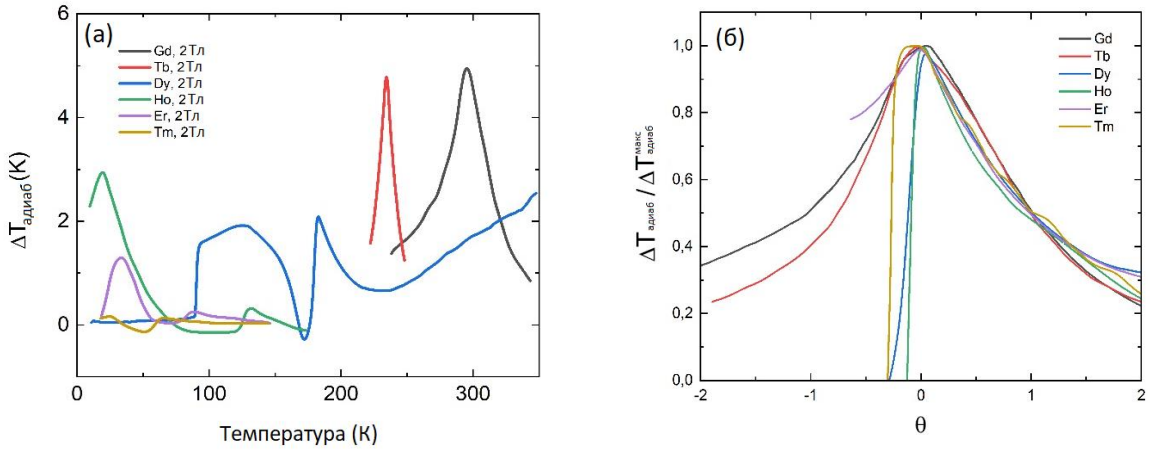


Рисунок 10. (а) *Температурные зависимости МКЭ*; (б) *универсальные кривые адиабатического изменения температуры для тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия.*

Вид универсальных кривых практически полностью повторяет вид экспериментальных зависимостей, учитывая особенности перехода: симметричный характер в гадолинии и тербии и несимметричный – в остальных металлах. Вид кривой для тербия отличается от остальных металлов ряда, что связано с существованием узкой области (менее 10 К) АФМ упорядочения в данном металле и близости температур переходов первого и второго рода. В связи с этим нельзя исключать влияния экспериментальных данных, полученных вблизи фазового перехода первого рода (при температуре Кюри 221 К), на процедуру построения универсальной кривую, проверенную только для фазовых переходов второго рода (температура Нееля в тербии 228 К). В ряду металлов от диспрозия до тулия наблюдается обширная область АФМ упорядочения, влияние фазового перехода первого рода в данных металлах на универсальную кривую

исключается. Гадолиний был рассмотрен выше в качестве классического материала с единственным фазовым переходом второго рода ФМ-ПМ.

Для демонстрации универсальности предложенной процедуры построения и ее практической независимости от вида экспериментальных данных и типа образцов аналогичная процедура ($k = 0.5$) применялась для построения универсальных кривых из альтернативных наборов экспериментальных данных МКЭ, взятых из литературы [29,33,184]. (*Рисунок 11*)

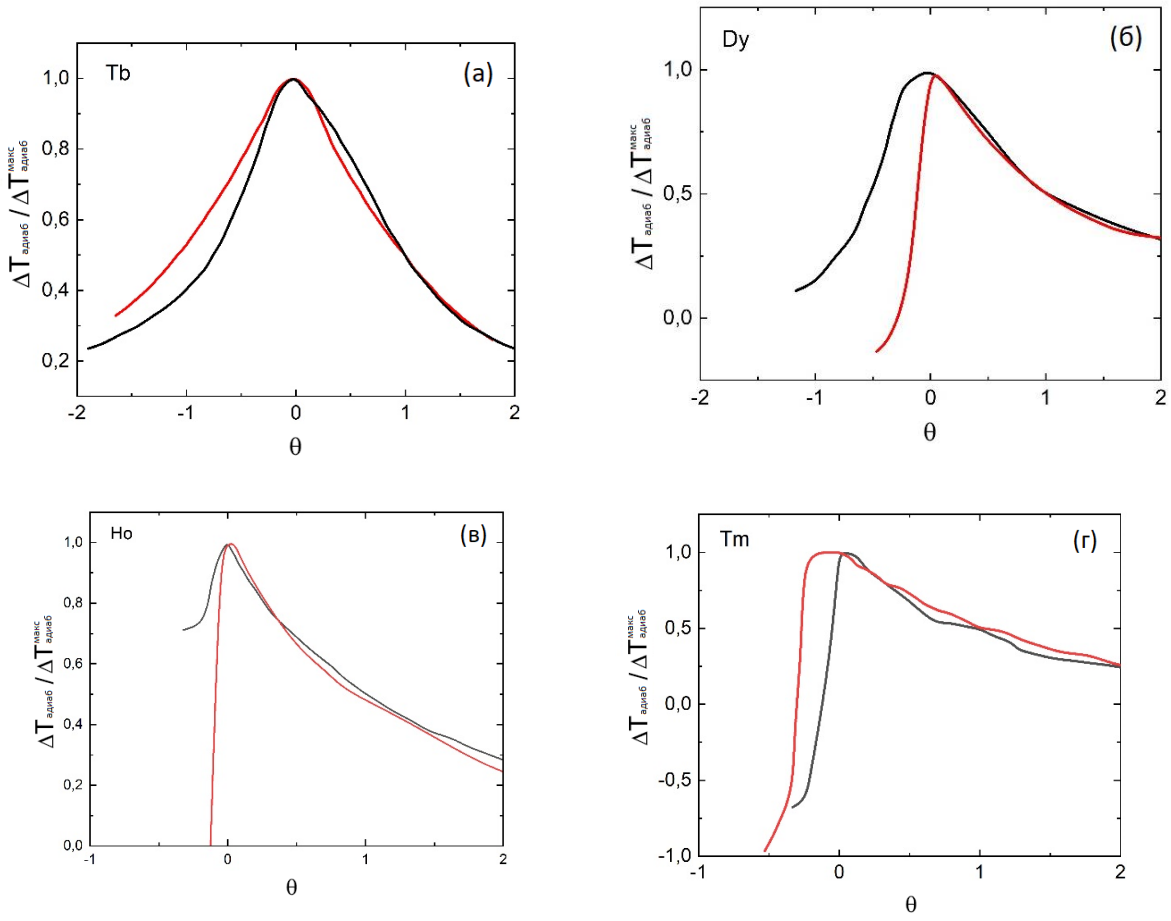


Рисунок 11. *Сравнение универсальных кривых для МКЭ* (а) *тербия,* (б) *диспрозия*, (в) гольмия *и* (г) *тулия, построенных из различных наборов экспериментальных данных: красная кривая – настоящая работа (Рисунок 10), черная кривая – данные из литературы: тербий [184], диспрозий [33], гольмий [29], тулий [107]), черная кривая – данные из литературы: тербий [184], диспрозий [33], гольмий [29], тулий [107].*

В антиферромагнитной области (ниже температуры перехода) наблюдается определенное расхождение вида универсальных кривых, построенных из различных наборов экспериментальных данных. Оно связано исключительно с особенностями методов прямого определения МКЭ, разницей в использованных образцах (размер, тепловой

контакт и пр.), влиянием размагничивающего фактора. В парамагнитной области данные различия нивелируются. Более того, максимальная величина МКЭ аппроксимируется универсальной кривой в обоих случаях одинаково, что говорит о правильности предложенной феноменологической процедуры построения универсальной кривой.

Проверка правильности предложенной процедуры была проведена для диспрозия и гольмия путем построения полевых зависимостей $\Delta T_{\text{ад}}^{\text{макс}}$ и $\Delta S_{\text{ад}}^{\text{макс}}$, которые подчиняются степенному закону (*Рисунок 12*)

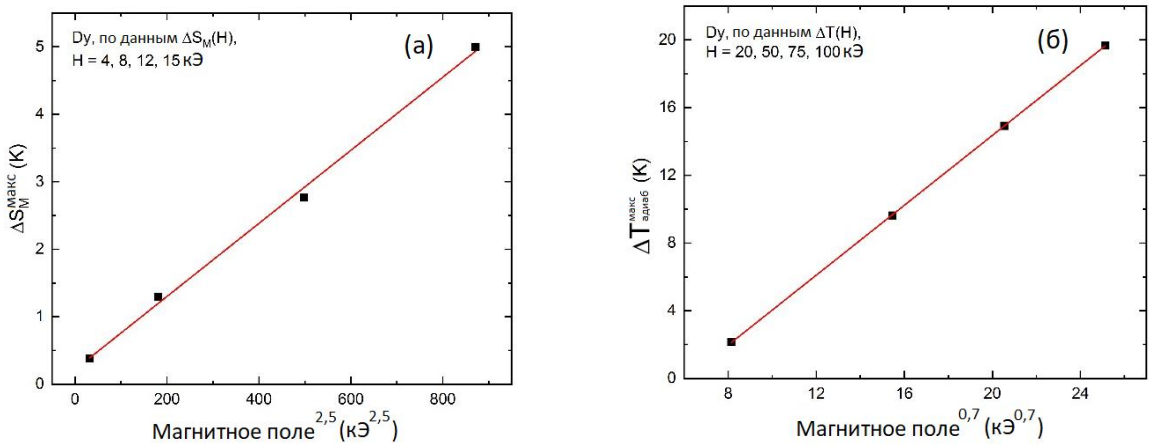


Рисунок 12. Полевая зависимость (а) максимального изменения магнитной части энтропии; (б) максимального адиабатического изменения температуры.

Согласно законам скейлинга максимальное изменение магнитной части энтропии и адиабатическое изменение температуры, в общем случае, должны изменяться с полем по-разному: $\Delta T_{\text{ад}}^{\text{макс}} \sim H^{1/\Delta}$, $\Delta S_{\text{ад}}^{\text{макс}} \sim H^{1-\alpha/\Delta}$ [185], что и наблюдается экспериментально: показатели степени различны. Для диспрозия $\Delta \approx 1.43$. Соответствующий критический индекс для гольмия составляет 2/3 (результаты не представлены из-за однотипности), что свидетельствует о принципиальной невозможности построения единой универсальной кривой для всего класса тяжелых редкоземельных металлов. Согласно теории критических индексов материала $1 - \alpha = \beta + \Delta - 1$. Данное соотношение может быть использовано для проведения самосогласованной проверки правильности определения критических показателей по данным универсальной кривой. В случае диспрозия все критические экспоненты, определенные различными экспериментальными методами, представлены в Таблице 1 работы [186], согласно которой $\beta \approx 0.4$. Подставляя данное табличное значение в соотношение, связывающее критические индексы материалы и учитывая $\Delta \approx 1.43$, можно получить значение $\alpha \approx 0.2$, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными. [187,188]

Дополнительная проверка была проведены путем построения полевой зависимости опорной температуры для универсальной кривой МКЭ диспрозия (*Рисунок 13*).

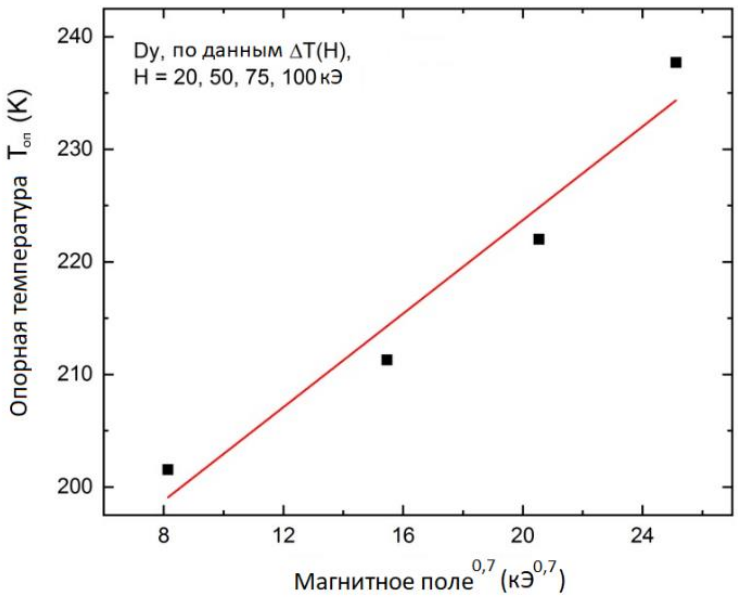


Рисунок 13. Полевая зависимость опорной температуры, используемой для построения универсальной кривой диспрозия. Значения показателя степени Δ было получено из нелинейной аппроксимации данных на Рисунке 12.

Пересечение графика с вертикальной осью температур должно дать значение температуры Нееля – фазового перехода второго рода в диспрозии. Оно составляет 182.2±6.0 К, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными в настоящей работе (*Рисунок 20*) и литературными данными [189], согласно которым значение температура Нееля в диспрозии составляет 180 К.

Основные результаты Главы 1:

В главе 1 проведен всесторонний комплексный анализ всех изучаемых в настоящее время в мире магнитокалорических материалов. Основными параметрами, характеризующими магнитокалорические свойства, являются: изотермическое изменение магнитной части энтропии ΔS_M, адиабатическое изменение температуры $\Delta T_{\text{адиаб}}$, температура фазового перехода и ширина петли гистерезиса. Величина МКЭ зависит от многих параметров: стехиометрический состав, кристаллическая структура, атомный порядок, температурная обработка материала, величина и частота изменения внешнего магнитного поля, гистерезисные явления. Наиболее выдающиеся магнитокалорические свойства проявляют следующие материалы: металлический гадолиний, сплавы Гейслера, соединения на базе La-Fe-Si, сплавы на основе железа и родия, соединения гадолиния и

германия и их производные. При этом, при анализе возможности практического использования обнаружена тенденция к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы.

Определена максимальная теоретическая величина МКЭ в материалах, испытывающих фазовый переход второго рода: 18 К/Тл. Показано, что данная величина недостижима в заявленных в качестве перспективных магнитокалорических материалах, реальная экспериментальная оценка максимального МКЭ в материалах с фазовым переходом второго рода составляет 8-9 К/Тл.

Теоретически и экспериментально продемонстрировано взаимовлияние магнитотепловых свойств: МКЭ, намагниченности, теплоемкости. Обнаружено и экспериментально показано аномальное поведение максимума магнитной части теплоемкости тяжелых РЗМ: максимум вначале смещается в сторону более низких (по сравнению с температурой, в которой наблюдается максимум при данном значении внешнего магнитного поля) температур, далее, при достижении некоторой критической величины внешнего магнитного поля, смещение происходит в сторону высоких температур. Данное явление объясняется в рамках теории Гинзбурга-Ландау для фазовых переходов второго рода в ферромагнитных материалах. Поведение максимума магнитной теплоемкости однозначно определяет поведение максимума МКЭ и аномалии его смещения, что важно для практического использования магнитокалорических материалов.

Предложена и экспериментально проверена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры для каждого из тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия). Предложенный подход позволяет с хорошей точностью получать значения критических индексов материалов, кроме того, универсальная кривая используется для экстраполяции данных в условиях, недоступных в лаборатории, представляя собой относительно простую скрининговую процедуру для оценки перспективности применения магнитокалорических материалов. Построение единой универсальной кривой для всего класса тяжелых РЗМ невозможно в силу различных значений критических индексов, характеризующих фазовые переходы в разных РЗМ, однако предложенный подход весьма эффективен для каждого конкретного металла.

Изучение МКЭ в тяжелых РЗМ, проведенное в настоящей главе, подтвердило, в частности, наличие многообразия магнитных фазовых переходов в данных материалах, исследованиям которых посвящена Глава 2.

Глава 2. Магнитные и магнитотепловые свойства тяжелых редкоземельных металлов: закономерности магнитного упорядочения и влияние примесей

Общие представления о лантаноидах (редкоземельные металлы)

Семейство лантаноидов (редкоземельных металлов) включает 13 или 15 элементов – от церия до иттербия или от лантана до лютеция. В Периодической системе элементов они располагаются между барием и гафнием, поэтому ряд РЗМ обычно вписывают отдельной строкой внизу таблицы. Исходя из самого смысла таблицы Менделеева, можно было думать, что все РЗМ обладают совершенно одинаковыми свойствами, причем долгое время так и считалось [190]. Однако это была ошибка, связанная с тем, что технология получения этих веществ в чистом виде фактически отсутствовала. Их получали лишь в виде сложных однотипных соединений, что создавало иллюзию их физико-химического подобия. После того, как РЗМ научились получать в достаточно чистом виде, оказалось, что различия между ними столь же велики, как и других химических элементов нормальных или переходных групп. По этой причине интенсивные исследования РЗМ начались только в 1950-х гг. В настоящее время эти металлы служат модельными объектами для проверки и уточнения различных физических теорий, а также широко используются практически во всех отраслях промышленности.

В настоящее время еще нельзя утверждать, что создана законченная теория изолированных атомов или ионов РЗМ, а тем более их кристаллов или сплавов и соединений, хотя и предложено много теоретических трактовок различных характеристик кристаллов РЗМ. Первые теоретические работы, посвященные РЗМ, были опубликованы в 1960-х гг. [191–193]. Следующие работы теоретически описывали спиновые волны в РЗМ [194]. Теоретическое описание влияния анизотропии на спиральные упорядочения спинов и связанное с этим многообразие магнитных фаз в РЗМ описано в работе [195]. В дальнейшем была сделана попытка объяснить существование спиральных антиферромагнитных структур в РЗМ топологией поверхности Ферми [196–198]. Одной из последних на сегодняшний день попыток теоретически обобщить экспериментальные результаты, полученные на РЗМ, стала работа [199]. В ней авторы, используя гадолиний в качестве прототипа всех тяжелых РЗМ, строят объединенную магнитную фазовую диаграмму, которая связывает магнитные структуры металлов со значениями параметров кристаллической решетки. Стандартная модель РЗМ на основе приближения модели Хаббарда описывается в работе [200]. Последние на сегодняшний день расчеты из первых принципов магнитных фазовых переходов между длиннопериодическими спиральными АФМ, веерными и ФМ фазами в тяжелых РЗМ выполнены в работах [201–203] При этом

по-прежнему отсутствует единая теория, которая бы достоверно прогнозировала наличие магнитного упорядочения в РЗМ, в особенности, неколлинеарного. Все существующие подходы носят, как правило, феноменологический или *ad hoc* характер.

Вместе с тем собран огромный и разнообразный экспериментальный материал по изучению физико-химических свойств этих веществ. Объем опубликованных работ настолько велик [204–213] (например, в литературе можно найти около 100 работ, посвященных каждому из тяжелых РЗМ, за исключением тулия), что делает невозможным подробный обзор содержания каждой из них.

В настоящей работе на примере рассмотрения магнитных фазовых диаграмм тяжелых РЗМ (гадолиния – тулия) определены общие черты и выявлены закономерности магнитного упорядочения, характерные для всех металлов тяжелого РЗ ряда, а также определены свойства, наиболее чувствительные к степени химической чистоты конкретных изучаемых образцов [25].

Расчет электронной структуры тяжелых РЗМ из первых принципов

Природа магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ объясняется непрямым обменным механизмом (взаимодействие РККИ) [214,215]. Электроны проводимости поляризуются ближайшим магнитным атомом, около которого образуется облако спиновой плотности. Второй магнитный атом взаимодействует с первым через эту индуцированную спиновую плотность. В теории косвенного обмена существенную роль сыграла модель *s-d* обмена [216]. В частности, было показано, что полный гамильтониан системы содержит член, описывающий обменное взаимодействие между локализованным *d-* и делокализованным *s*-электроном. Поскольку дополнительный *s-d* обменный член в гамильтониане мал по сравнению с другими членами, применим метод теории возмущений. Уже во втором порядке теории получается, что между магнитными ионами появляется эффективная обменная связь через электроны проводимости:

$$\mathcal{J}_{eff}(\vec{R}) = -\frac{1}{V^2}\sum_{k,k'}{}' \frac{\left|\mathcal{J}(\vec{k},\overrightarrow{k'})\right|^2}{E_k - E_{k'}} exp\left[i(\overrightarrow{k'} - \vec{k})\vec{R}\right] f(E_k) \qquad (24)$$

где $\mathcal{J}(\vec{k},\overrightarrow{k'})$ - обменный интеграл, $\vec{k}$ – волновой вектор s-электрона, $\vec{R}$ - радиус-вектор иона, $f(E_k)$ - функция распределения Ферми. Штрих при сумме означает, что при суммировании опускаются члены с $\vec{k} = \overrightarrow{k'}$.

Явный вид обменного интеграла можно получить в предположении постоянства элементарного интеграла $\mathcal{J}(\vec{k},\vec{k'})$. Сделав замену переменных $\vec{k'}-\vec{k}=\vec{q}$, можно получить:

$$\mathcal{J}_{eff}(\vec{R})=\frac{\mathcal{J}^2}{V^2}\sum_{q\neq 0}\sum_{k}\frac{f(E_k)}{E_{k+q}-E_k}exp[i\vec{q}\vec{R}] \tag{25}$$

Если принять, что полоса проводимости почти пуста (приближение почти свободных электронов), то $E_k=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ и

$$E_{k+q}-E_k=\frac{\hbar^2}{2m}\vec{q}(2\vec{k}\cos\Theta+\vec{q}) \tag{26}$$

где Θ – угол между векторами $\vec{k}$ и $\vec{q}$.

Из соотношений (25),(26) получается

$$\mathcal{J}_{eff}(\vec{R})=\frac{\mathcal{J}^2}{V^2}\frac{2m}{\hbar^2}\sum_{q\neq 0}\frac{exp[i\vec{q}\vec{R}]}{\vec{q}}\sum_{k}\frac{f(E_k)}{2\vec{k}\cos\Theta+\vec{q}} \tag{27}$$

Используя сферическую систему координат (кроме угла Θ можно ввести угол α между векторами $\vec{R}$ и $\vec{q}$) и заменяя суммирование интегрированием, в приближении низких температур, когда распределение Ферми можно считать прямоугольным, можно получить:

$$\mathcal{J}_{eff}(\vec{R})=\frac{m\mathcal{J}^2}{8\pi^3\hbar^2R^2}\frac{1}{4R^2}\,(\sin 2k_FR-2k_FR\cos 2k_FR) \tag{28}$$

где k_F - значение волнового вектора на поверхности Ферми.

Таким образом, амплитуда взаимодействия РККИ убывает по степенному закону. Кроме того, оно имеет осциллирующий характер, то есть предполагает наличие как ферро- так и антиферромагнитного упорядочения в РЗМ. Определение конкретного типа взаимодействия в данном редкоземельном металле требует учитывать взаимодействие иона с несколькими соседями разной степени удаленности.

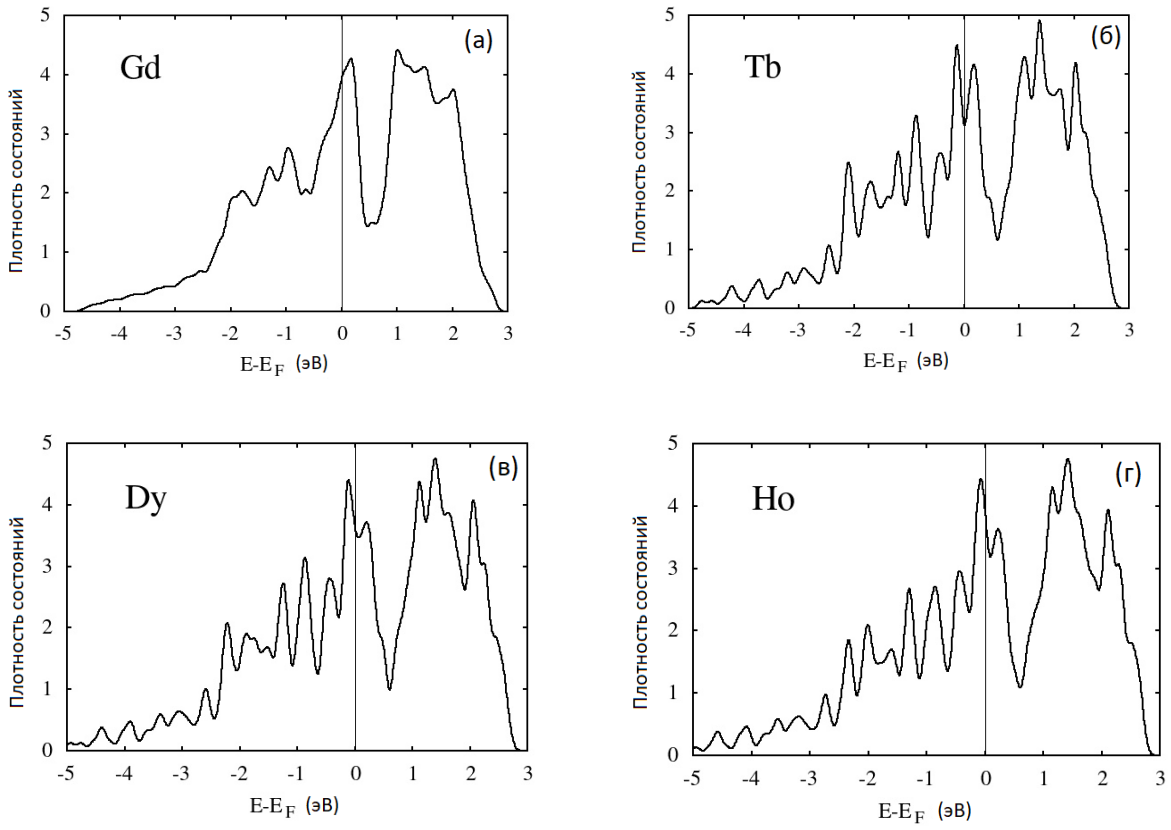
Обменное взаимодействие между электронами проводимости и *4f*-электронами зависит от ориентации результирующего спина незаполненного *4f*-слоя РЗМ иона. Геликоидальное и синусоидальное расположение магнитных моментов ионов характеризуется периодическим изменением проекции спина на гексагональную ось *c* либо на ось, перпендикулярную ей. Вследствие этого энергия электронов проводимости оказывается периодической с периодом, равным периоду магнитной сверхрешетки,

значительно превосходящим период кристаллической решетки. При возникновении и возрастании магнитного порядка поверхность Ферми будет непрерывно деформироваться. Эффекты сильного изменения поверхности Ферми вследствие образования геликоидальной или синусоидальной структур при температурах ниже температуры Нееля были подробно рассмотрены и количественно учтены Дзялошинским [217,218]. Эти эффекты следует учитывать при объяснении самого возникновения спирального упорядочения. Специфика поверхности Ферми в тяжелых РЗМ определяет характер магнитной структуры непосредственно ниже температуры магнитного упорядочения. В ходе расчетов поверхности Ферми ряда тяжелых РЗМ [219,220] обнаружилось наличие т.н. «перемычек» полной поверхности Ферми. Так, например, отсутствие данной перемычки объясняет существование только коллинеарного магнитного упорядочения в гадолинии [221]. Численные результаты, а также отсутствие строгой теории редкоземельного магнетизма позволяют только лишь говорить о том, что свойства поверхности Ферми играют фундаментальную роль при установлении периодических магнитных структур в тяжелых РЗМ.

Магнитная структура существенным образом трансформируется при понижении температуры вследствие изменения энергетического спектра электронов проводимости и благодаря влиянию магнитокристаллического и магнитоупругого взаимодействий [222]. Поляризация электронов проводимости также сильно изменяется в РЗМ в результате магнитных переходов. Таким образом, магнитное упорядочение и электронная структура в тяжелых РЗМ взаимосвязаны.

В настоящей работе на основе метода, предложенного в [223,224], были рассчитаны плотности состояний для всех тяжелых РЗМ (*Рисунок 14*). Для расчёта плотности состояний использовалась утилита Quantum ESPRESSO – интегрированный набор компьютерных программ с открытым кодом для расчётов электронных структур и моделирования наномасштабных материалов, основанный на теории функционала плотности (DFT), плоских волнах (PW) и псевдопотенциалах. Для расчётов электронных структур химических элементов с гексагональной плотноупакованной кристаллической решёткой использовалась элементарная ячейка из двух атомов. Параметры кристаллической решётки a и c брались из справочной литературы [225]. Расчёты проводились с использованием метода проекторно-присоединенных волн (PAW) [226,227], соединяющего в себе идеи метода псевдопотенциала и линейного метода присоединенных плоских волн (LAPW) [228]. В расчётах обменно-корреляционного (XC) функционала энергии использовалось приближение локальной плотности (LDA), которое зависит исключительно от значения

электронной плотности в каждой точке пространства (а не, например, от производных плотности или орбиталей Кона-Шама). Конкретная реализация LDA взята из [229]. Для расчёта плотности состояний (density of states, DOS) необходимо вычислить интегралы по зоне Бриллюэна. Для этого необходимо заменить их взвешенной суммой по специальным точкам в k-пространстве. Количество точек в k-пространстве (т.е. k-решётке), в которых дискретизируется зона Бриллюэна, определяет точность расчета. Выбор k-точечной сетки зависит от рассматриваемой задачи. Больше точек сетки (меньший интервал сетки) дает лучшую сходимость полной энергии. Здесь зона Бриллюэна дискретизируется с использованием схемы, предложенной в [230], чтобы получить сетку с равными интервалами. Вычисление DOS проводилось в два этапа. Сначала вычислялась самосогласованная плотность заряда с небольшим числом точек в k-решётке, затем проводились несамосогласованные вычисления с использованием уже фиксированной самосогласованной плотности заряда. Для достижения приемлемой точности оказалось достаточным использование $8\times8\times6$ Г-центрированной k-решётки. Параметры обрезания кинетической энергии для волновых функций выбирались равными $60\ Ry$, для плотности заряда и потенциала – $240\ Ry$.



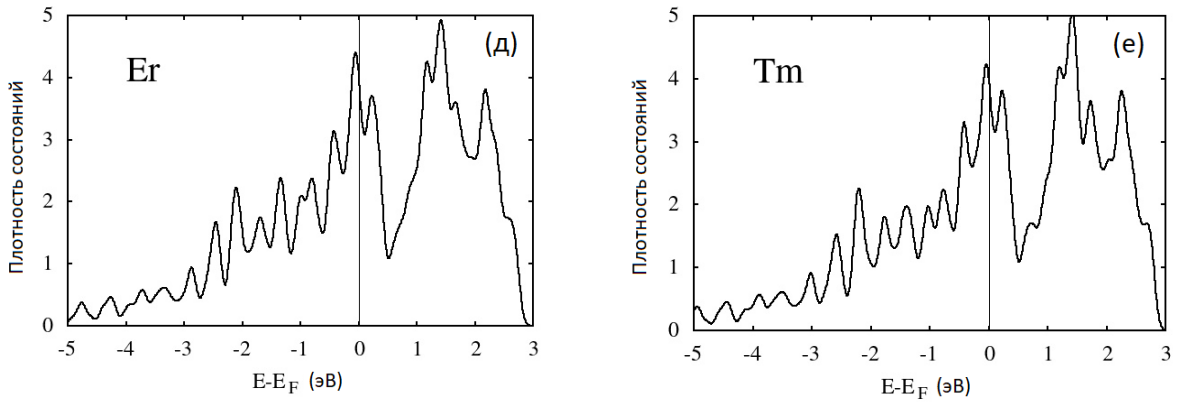


Рисунок 14. Плотности состояний (DOS) тяжелых РЗМ: (а) Gd, (б) Tb, (в) Dy, (г) Ho, (д) Er, (е) Tm.

Из графиков видно, что при $E=E_F$ значение плотности состояний максимально или близко к максимальному. Такое незначительное изменение энергии Ферми связано с тем, что концентрация свободных электронов на единицу объема слабо меняется в ряду тяжелых РЗМ от гадолиния до тулия. В работе [231] было предсказано, что периодическая электронная структура, вызванная *s-f* взаимодействием, которое определяет магнитные свойства рассматриваемых элементов, влияет на форму поверхности Ферми. Самопересечения поверхности Ферми имеют место даже в случае бесконечно малого возмущения. Тем самым, обменное взаимодействие, снимая вырождение, приводит к расщеплению пиков на *Рисунке 14* и к образованию непересекающихся полостей поверхности Ферми. Также из работы [231] следует, что полуширина энергетической щели между пиками пропорциональна интегралу *s-f* взаимодействия и среднему значению магнитного момента *f*-электронов. Данный факт объясняет сильное отличие кривой DOS гадолиния от результатов для остальных элементов. Суммарный орбитальный момент гадолиния равен 0, а спиновый момент имеет самое большое значение по сравнению с другими рассматриваемыми элементами (7/2). Поэтому слабое спин-орбитальное взаимодействие в гадолинии приводит к наблюдаемому отсутствию расщепленных пиков на *Рисунке 14* и к значительному их уширению в силу максимального значения среднего значения магнитного момента на один электрон. Рассчитанная плотность состояний для гадолиния находится в хорошем согласии с ранее опубликованными данными [18,232–234].

Хотя обменное взаимодействие в РЗМ, как правило, рассчитывается из первых принципов, используемые методы имеют ряд ограничений, например, фактически не учитывают расщепление энергетических уровней кристаллическим полем и снятие за счет этого вырождения электронных состояний. 4f электроны в РЗМ находятся «глубоко» внутри атома и окружены электронами, которые занимают состояния 5s и 5p. Поэтому 4f

электроны оказывают слабое влияние на химические связи между атомами и в первом приближении их можно рассматривать как свободные ионы с соответствующим значением полного механического момента, суммы спинового и орбитального. Данное обстоятельство делает такие системы как РЗМ чрезвычайно сложными для моделирования из первых принципов. Наиболее часто используемое приближение локальной спиновой плотности (LSDA) некорректно помещает незанятые *4f* состояния на уровень Ферми, что, например, приводит к неверному предсказания основного антиферромагнитного состояния в гадолинии. Похожим образом, в таких элементах как тербий или гольмий, где *4f* заполнена более чем наполовину, и сильно спин-орбитальное взаимодействие, приближение LSDA не применимо. В связи с этим предпринимаются попытки использовать т.н. приближение LSDA+U, где U – постоянная Хаббарда, которая показывает величину кулоновского и обменного взаимодействия с учетом орбитального момента *4f* электронов [235–237]. При этом, магнитные взаимодействия в РЗМ чрезвычайно чувствительны к выбору значения U: *f* состояния становятся более локализованными при увеличении данного параметра, что уменьшает величину взаимодействия между электронами проводимости [238,239]. В настоящее время еще не создан обменно-корреляционный функционал, способный корректно описать все электронные основные состояния элементарных РЗМ. В связи с этим попытки моделирования неколлинеарных, спиральных структур в РЗМ малоуспешны [240,241].

Расчет магнитотепловых свойств и магнитных фазовых диаграмм тяжелых РЗМ в рамках модели среднего поля

В связи с определенными ограничениями первопринципных расчетов теоретическое исследование проблемы магнитного упорядочения в РЗМ также осуществляется в рамках модели молекулярного поля [193,195,242]. Она правильно описывает важные свойства ферромагнетиков такие как наличие спонтанной намагниченности и ее температурной зависимости, высокотемпературный ход теплоемкости и восприимчивости [243]. При правильном учете природы исходного гамильтониана и взаимодействия можно с помощью этой теории получить магнитные структуры, отвечающие экспериментальным данным, а также определить границы между фазами. Вместе с тем она недостаточно точно описывает величину намагниченности при низких температурах и в непосредственной близости температуры Кюри. Кроме того, данная теория предсказывает обращение в ноль магнитной части теплоемкости выше температуры Кюри, что не соответствует действительности. Вместе с тем, данная модель применима для описания магнитных свойств РЗМ из-за сильной атомной локализации *f*-электронов.

Полный спиновый гамильтониан может быть представлен в виде [244]:

$$\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{\mathcal{H}}_{ex} + \widehat{\mathcal{H}}_{cf} + \widehat{\mathcal{H}}_{me} \tag{29}$$

где различные члены описывают вклады: $\widehat{\mathcal{H}}_{ex}$ - обменной энергии, $\widehat{\mathcal{H}}_{cf}$ - кристаллического поля, $\widehat{\mathcal{H}}_{me}$ - магнитоупругой энергии.

Обменный вклад может быть представлен в виде:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\sum_{i \neq j} \jmath\left(\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right) \hat{s}_i \, \hat{s}_j \tag{30}$$

где $\jmath\left(\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right)$ – обменное взаимодействие между спинами, локализованными на узлах $\overrightarrow{R_i}$ и $\overrightarrow{R_j}$, а $\hat{s}_i$ и $\hat{s}_j$ – соответствующие полные спиновые операторы. Накладывая это взаимодействие на множество состояний ионов, перенумерованных при помощи квантового числа полного момента, можно получить:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{ex} = -\left(g_J - 1\right)^2 \sum_{i \neq j} \jmath\left(\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right) \hat{J}_i \, \hat{J}_j = -\sum_{i \neq j} \mathcal{J}_{ij} \hat{J}_i \, \hat{J}_j \tag{31}$$

где $\hat{J}_i = \hat{L}_i + \hat{S}_i$ – оператор полного момента i-ого иона. Микроскопическая теория дает в простейшем виде:

$$\mathcal{J}\left(\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right) = \frac{2}{N^2} \sum_{q} |U(\vec{q})|^2 \chi(\vec{q}) \, exp\left[i\left(\overrightarrow{R_i} - \overrightarrow{R_j}\right)\vec{q}\right] \tag{32}$$

где $\chi(\vec{q})$ – обобщенная восприимчивость электронов проводимости (функция отклика), N – полное число элементарных ячеек в кристалле, $U(\vec{q})$ – матричный элемент средней энергии между *f*- и *s*-электронами.

Соотношение (31) описывает изотропный обмен. Анизотропия может проявляться в результате действия нескольких механизмов [245]. Во-первых, в силу зависимости s-f матричных элементов от орбитальных состояний *f*-электронов. Оценки показывают, что этот эффект не превосходит 10 % от средней величины обменной энергии. Во-вторых, в упорядоченных фазах в результате поляризации электронов проводимости возникает расщепление между продольными и поперечными компонентами $\mathcal{J}_{ij}$. Этот эффект мал, поскольку обменное расщепление зоны проводимости составляет ~ 10^{-4} от типичной ширины зоны. Аналогичный вклад вносит спин-орбитальное взаимодействие электронов проводимости. Еще один, очень малый, вклад может внести видоизменение матричного

элемента *s-f* обмена спин-орбитальным взаимодействием электронов проводимости [246] или косвенным обменом через спин-орбитальное взаимодействие электронов проводимости [247]. Хотя индивидуальные вклады различных механизмов анизотропии малы, их сумма может оказаться значительной, чтобы привести к заметным анизотропным эффектам.

Члены, описывающие взаимодействие с кристаллическим полем, могут быть включены, если разложить электростатический потенциал вокруг узла решетки, занятого РЗМ ионом, в ряд по сферическим гармониками и по теореме Вигнера-Эккарта перейти от сферических гармоник к эквивалентным операторам орбитального момента. Число членов ряда ограничено точечной группой симметрии узла и орбитальным моментом f-электрона (l=3). Общее соотношение для гамильтониана, описывающего вклад кристаллического поля, можно записать в виде:

$$\widehat{\mathcal{H}}_{cf} = \sum_{i} \sum_{lm} B_{lm} \theta_l^m(J_i) \tag{33}$$

Здесь первое суммирование производится по узлам i, а $\theta_l^m(J_i)$ – операторы, эквивалентные соответствующим сферическим гармоникам, полученные заменой декартовых компонент сферических гармоник декартовыми компонентами J, $B_{lm} = \alpha_l \langle r^l \rangle A_{lm}$, где α_l – фактор Стивенса, зависящий от конкретного окружения иона, $\langle r^l \rangle$ означает вероятное по радиальному распределению значение, A_{lm} - параметры кристаллического поля, которые могут быть рассчитаны из распределения заряда вокруг иона.

Во многих случаях магнитное упорядочение может сопровождаться магнитострикционными напряжениями, которые видоизменяют кристаллическое поле, понижая энергию иона. Возникающие магнитоупругие вклады обычно записываются в терминах равновесных напряжений и магнитострикционных коэффициентов [248].

Таким образом, многообразие магнитных структур в РЗМ обусловлено взаимным действием всех трех видов энергии – обменной, кристаллического поля и магнитоупругой, соответственно, магнитное упорядочение в тяжелых РЗМ может быть получено в рамках модели молекулярного поля [17,18,248], что и продемонстрировано в настоящей работе на примере трех тяжелых РЗМ: тербия, диспрозия и гольмия.

Данные металлы были изучены автором ранее [А19–А21,А41,104], в настоящей работе полученные экспериментальные результаты обобщаются в рамках модели молекулярного поля, усовершенствованной автором для описания РЗМ: она учитывает

обменную энергию между ближайшими и следующими за ближайшими соседями, вклад кристаллического поля (посредством учета гексагональной анизотропии в базисной плоскости) и энергию магнитного момента во внешнем магнитном поле (Зеемановский вклад), вклад магнитоупругой энергии без ограничения общности в данной модели не учитывается. В рамках такого подхода моделируются полевые и температурные зависимости намагниченности, магнитокалорического эффекта, теплоемкости и магнитные фазовые диаграммы.

Каждый металл моделируется как линейная цепочка из N атомных монослоев, которая бесконечно распространяется в направлениях x (совпадает с одним из кристаллографических направлений в базисной плоскости гексагональной кристаллической решетки РЗМ) и y (совпадает с вертикальной кристаллографической осью c). Спины в каждом монослое обменно связаны со спинами в ближайшем и следующем за ближайшим монослоях. При таких предположениях гамильтониан записывается в виде:

$$\hat{\mathcal{H}} = \mathcal{J}_1 \sum_{n=1}^{N-1} \vec{S}_n \vec{S}_{n+1} + \mathcal{J}_2 \sum_{n=1}^{N-2} \vec{S}_n \vec{S}_{n+2} + \sum_{n=1}^{N} \left[K_6^6(T) S_n^6 \cos 6\phi_n - g\mu_B \vec{S}_n \cdot \vec{H} \right], \qquad (34)$$

где $\mathcal{J}_1$ и $\mathcal{J}_2$ - обменные интегралы, описывающие взаимодействие между ближайшими и следующими за ближайшими слоями, соответственно, $\vec{S}_n$ – спин в n-ом монослое. В общем случае для гексагональной кристаллической решетки энергия магнитной кристаллической анизотропии записывается в виде $E_{anis} = K_2^0 P_2^0 \cos\Theta + K_4^0 P_4^0 \cos\Theta + K_6^0 P_6^0 \cos\Theta + K_6^6 S^6 sin^6\Theta \cos 6\phi$, где P_i^0 – полиномы Лежандра, углы Θ и ϕ обозначают взаимное расположение направления спина с осями c и x, соответственно. В настоящей модели тяжелый РЗМ задается в виде бесконечной трансляции базисных плоскостей вдоль вертикальной оси, что физически справедливо, так как интерес для моделирования представляют именно длиннопериодические спиральные структуры и их производные, а они во всех тяжелых РЗМ наблюдаются, как правило, в базисной плоскости по направлению оси легкого намагничивания. По этой причине в рамках модели $\Theta = 90°$, и поэтому в гамильтониане учитывается только вклад гексагональной анизотропии [249], температурные зависимости констант анизотропии $K_6^6(T)$ для рассматриваемых тяжелых РЗМ представлены в работе [250]. Гексагональная анизотропия обуславливает изменение угла поворота спина в слоях спиральной структуры. Последний член в соотношении (34) обозначает энергию взаимодействия полного магнитного момента атома с внешним магнитным полем (Зеемановский вклад). Внешнее магнитное поле в разработанной модели

направлено вдоль оси легкого намагничивания (в случае рассматриваемых металлов оно совпадает с одной из кристаллографических осей в базисной плоскости ГПУ) и составляет 60° с осью *x* модели.

Для расчетов использовались следующие значения квантового числа полного механического момента *J*: 6 (Tb), 7.5 (Dy), 8 (Ho); фактора Ланде g: 1.5 (Tb), 1.33 (Dy), 1.25 (Ho) [225] и обменного интеграла между ближайшими слоями $\mathcal{J}_1$: 47 K (Tb), 44 K (Dy), 47 K (Ho) [251]. Температурная зависимость обменного интеграла между соседями, следующими за ближайшими, записывается в виде $\mathcal{J}_2 = -\mathcal{J}_1/4\cos\phi(\mathrm{T})$ [251], где $\phi(\mathrm{T})$ – температурная зависимость угла поворота геликоида [252–254].

В результате расчетов из условия равенства нулю момента вращения вектора полного механического момента в условиях термодинамического равновесия $\vec{J}_n \times \vec{H}^n_{eff} = 0$ определяется эффективное поле $\vec{H}^n_{eff} = -\frac{1}{g\mu_B}\frac{\partial\hat{\mathcal{H}}}{\partial\vec{s}_n}$, действующее на каждом слое, и находятся параметры равновесия, обеспечивающие минимальное значение энергии. К таким параметрам в разработанной модели относятся наборы (профили) температурных зависимостей среднего значения полного механического момента слоя $\langle J_n\rangle(T), n = 1, \dots, N$ и угла поворота магнитного момента в спиральной структуре $\phi_n\,(T), n = 1, \dots, N$ [255–258]. Полученные параметры далее используются для получения расчетных значений макроскопических свойств, например, намагниченности $M = g\mu_B\langle J\rangle$.

В разработанной модели температурная эволюция магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ рассматривается, начиная с температуры Кюри, то есть с момента образования антиферромагнитного упорядочения. Все рассматриваемые материалы являются ферромагнетиками ниже температуры Кюри. Данное основное состояние подтверждено многочисленными расчетами и экспериментальными исследованиями, и его моделирование не представляет существенного интереса. Разработанная модель применяется для области, где экспериментально наблюдается каскад фазовых переходов, которые весьма трудно интерпретировать только лишь по косвенным измерениям макроскопических свойств, а также из первых принципов. Фактическая недоступность и колоссальная трудоемкость проведения нейтронографических исследований монокристаллических образцов и обработки результатов делают процедуру математического моделирования в случае тяжелых РЗМ фактически незаменимой при анализе магнитных фазовых диаграмм.

Разработанный подход позволил получить теоретические значения магнитотепловых свойств тербия, диспрозия и гольмия и сравнить их с полученными автором ранее экспериментальными результатами [A19–A21,A41,104]. В настоящей работе в силу ограниченности объема и однотипности, например, полевых зависимостей намагниченности, приведены лишь избранные графики для некоторых изученных металлов. При этом указанные свойства были смоделированы во всем интересующем диапазоне от температуры Кюри до температуры Нееля тербия, диспрозия и гольмия: подробные результаты опубликованы в работах автора [A17,A18].

На *Рисунке 15* представлены теоретические и экспериментальные полевые зависимости намагниченности *M(H)* в температурном диапазоне между температурой Кюри и температурой Нееля тербия, диспрозия и гольмия.

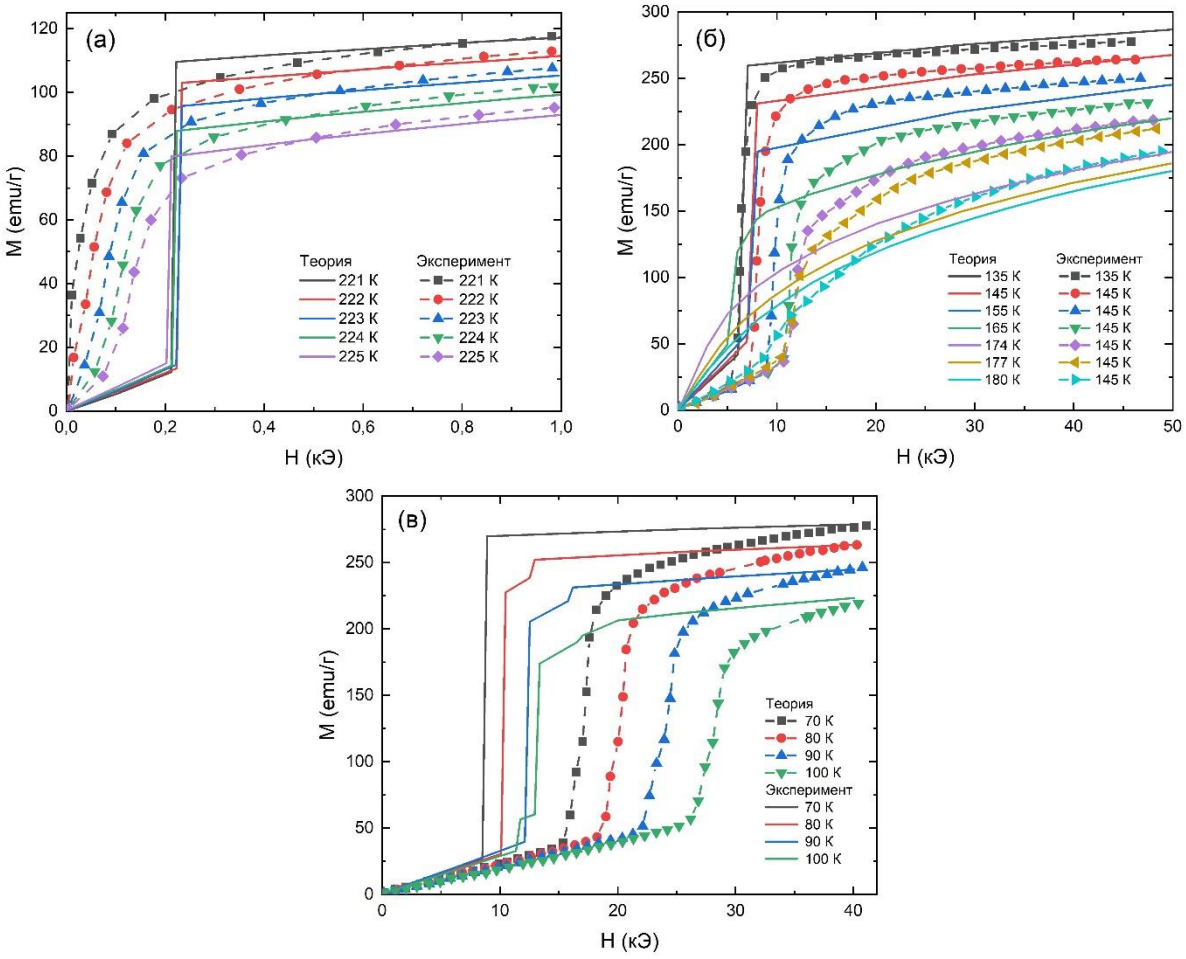


Рисунок 15. (а) Изотермические полевые зависимости намагниченности Tb между 221 и 225 K в магнитном поле от 0 до 1 кЭ. (б) Изотермические полевые зависимости намагниченности Dy между 135 и 180 K в магнитном поле от 0 до 50 кЭ. (в)

Изотермические полевые зависимости намагниченности Но между 70 и 100 К в магнитном поле от 0 до 40 кЭ.

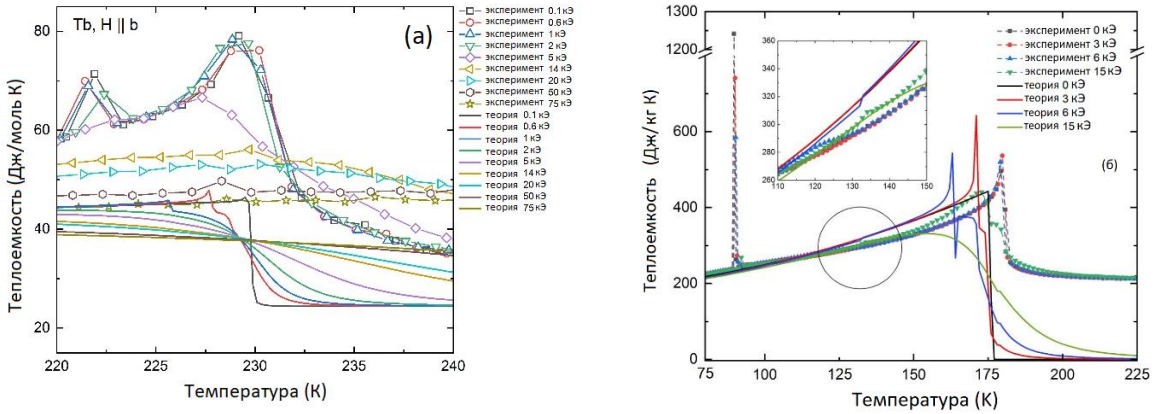
Общий вид наблюдаемых экспериментальных зависимостей является характерным для фазовых переходов АФМ-ФМ. В диапазоне температур между температурой Кюри и Нееля выше некоторого критического поля на изотермах намагниченности наблюдаются изломы, соответствующие магнитным фазовым переходам АФМ-веер-ФМ. Предложенная в настоящей работе теоретическая модель с дополнительным привлечением нейтронографических данных [259,260] позволяет провести анализ процессов намагничивания. Относительно низкое, но отличное от нулевого, магнитное поле незначительно деформирует спиральную АФМ структуру (направление магнитных моментов слоев не соотносится с направлением магнитного поля, поэтому намагниченность мала). По достижении некоторой критической величины магнитного поля (зависит от температуры) деформированная геликоидальная АФМ структура (ГАФМ) переходит в структуру веерного типа (магнитные моменты, в основном, ориентируются сонаправлено внешнему магнитному полю, намагниченность скачкообразно возрастает). При приложении еще большего магнитного поля (приблизительно в два раза больше того, что вызвало первый фазовый переход) все магнитные моменты устанавливаются параллельно полю (формируется коллинеарное ферромагнитное упорядочение). При построении фазовой диаграммы из данных по намагниченности величина критического поля определялась как поле пересечения начального линейного участка кривой с линейным участком, соответствующим разрушению АФМ фазы. Ошибка в определении критического поля составляет менее 3 %.

В частности, для тербия представлены кривые намагниченности, измеренные в низкополевой области, так как характерные метамагнитные особенности незаметны в меньшем масштабе. В отличие от предыдущих исследований, в настоящей работе удалось собрать экспериментальные данные *M(H)* в очень слабых магнитных полях (менее 30 Э). Такие данные, как правило, отсутствуют на кривых намагниченности, представленных в предыдущих работах, из-за учета существенных значений размагничивающих факторов образцов, использованных авторами работы [261]. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что ГАФМ структура существует в интервале температур от 221 К до 228 К и в диапазоне полей от ~ 10 Э до ~ 150 Э. При этом, значение критического поля, связанное с фазовым переходом ФМ-АФМ, вначале увеличивается с ~ 10 Э при 221 К до ~ 150 Э (максимальное значение при 226 К) и затем уменьшается до нуля при температуре Нееля 228 К, где АФМ фаза полностью подавляется. В гольмии очередная новая аномалия

в виде небольшого изменения наклона кривых намагниченности появляется при 70 K и явно сохраняется на всех кривых *M(H)* до температуры 100 K. Критическое поле, соответствующее данной аномалии, увеличивается с ростом температуры от ~16 до ~27 кЭ. Данная аномалия, вероятно, связана, с областью фазовой трансформации типа спин-слип, ранее обнаруженной [262] при температуре 95 K в нулевом поле. Важно заметить, что существование этого перехода в таком широком температурном интервале ранее не наблюдалось [41]. Различия, наблюдаемые между теоретическими и экспериментальными результатами, возникают при расчете параметров обменной энергии и анизотропии, в частности параметра K_{66}, который получен по экспериментальным данным и требует перепроверки [250]. Кроме того, определенные ограничения возникают при моделировании объемных образцов, так как необходимо определить «эффективный размер», который бы позволил при моделировании получить феноменологический результат, максимально приближенный к экспериментальным результатам.

На *Рисунке 16* представлены температурные зависимости теплоемкости тербия, диспрозия и гольмия.

В частности, в диспрозии при температуре Кюри (180 K) наблюдается симметричный пик теплоемкости, характерный для фазовых переходов первого рода [263,264]. Так как величина теплоемкости при температуре Нееля мала по сравнению с соответствующим значением при температуре Кюри, то энергия перехода ГАФМ-ПМ значительно меньше энергии перехода ГАФМ-ФМ.



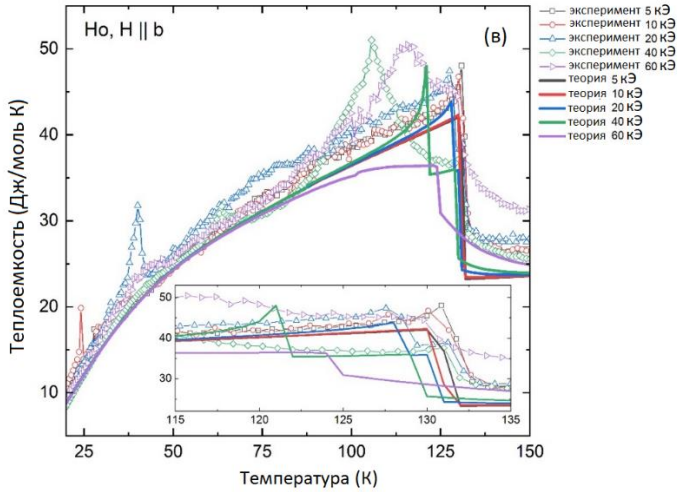


Рисунок 16. (а) Температурные зависимости теплоемкости Tb при температуре 220÷240 K в диапазоне магнитных полей от 0.1 до 75 кЭ. (б) Температурные зависимости теплоемкости Dy, измеренные при температуре 75÷225 K в диапазоне магнитных полей от 0 до 15 кЭ. На вкладке представлено поведение теплоемкости в температурном диапазоне 110-150 K: излом соответствует образованию веерной фазы. (в) Температурные зависимости теплоемкости Ho при температуре 20÷150 K в диапазоне магнитных полей от 5 до 60 кЭ.

Дополнительный минимум наблюдается на кривой рассчитанной теплоемкости диспрозия в поле 6 кЭ при температуре 165 К. Он является признаком существования трикритической точки в диспрозии, что подтверждается дополнительными расчетами, проведенными в настоящей работе (*Таблица 2*). Излом при 130 К обозначает возникновения фазы типа веер после разрушения АФМ спирали. В монографии [214] отмечается, что магнитная часть теплоемкости продолжает возрастать и при температурах, значительно превышающих температуру Нееля. Существование магнитного вклада в теплоемкость выше температуры Нееля в диспрозии было обнаружено уже в первой работе на эту тему [263], что наблюдается и по данным настоящей работы. Указанные явления можно объяснить наличием в парамагнитной области ближнего магнитного порядка в виде кластеров упорядоченных спинов, концентрация или другие параметры которых могут различаться при нагревании и охлаждении [265]. Разработанная в настоящей работе теоретическая модель не может в полной мере учесть распределение АФМ кластеров в ПМ области, поэтому расчетная теплоемкость стремится к нулю после достижения температуры Кюри, хотя и не так плавно, как в эксперименте. Необходимо также отметить близость теоретических и экспериментальных величин максимумов теплоемкости при температуре Нееля. Так как в теории молекулярного поля предполагается наличие чисто ферромагнитного упорядочения, то на основе приведенных данных можно сделать

заключение о том, что в магнитную часть теплоемкости основной вклад дает ферромагнитное упорядочение, а вклад за счет существования геликоидальной структуры невелик.

Вычисления и измерения магнитокалорического эффекта обнаружили скачкообразное выделение тепла в поле выше критического при переходе ГАФМ-ФМ во всем рассматриваемом диапазоне магнитных полей от 4 до 100 кЭ (*Рисунок 17*).

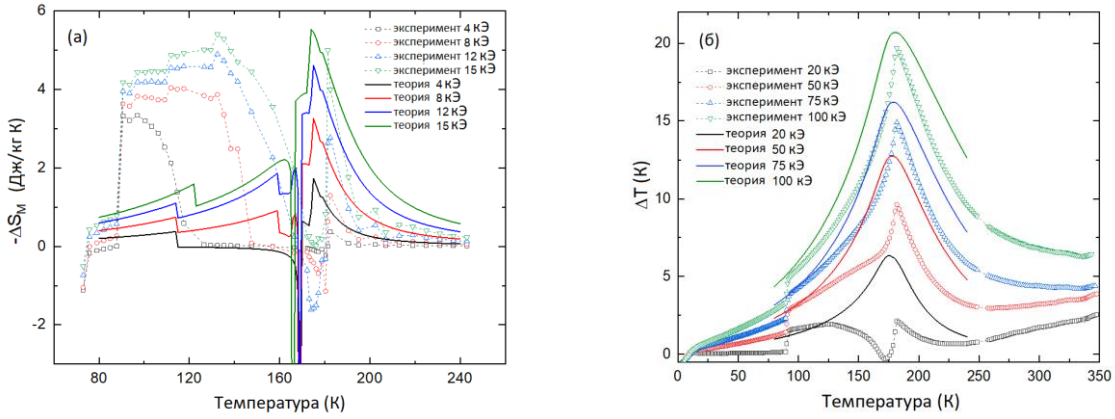


Рисунок 17. (а) *Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии*; *(б) температурные зависимости адиабатического изменения температуры монокристаллического Dy, измеренные и вычисленные в температурном диапазоне 0-350 К в диапазоне магнитных полей от 4 до 100 кЭ.*

Резкий рост МКЭ при температурах выше температуры Кюри вызван дополнительным вкладом парапроцесса в МКЭ за счет выделения тепла при разрушении спиральной структуры. Благодаря интенсивному парапроцессу во время фазового перехода ГАФМ-ПМ при температуре Нееля наблюдается максимум МКЭ. В области температур 85-160 К переход ГАФМ-ФМ сопровождается выделением тепла, так как МКЭ положителен. МКЭ сначала возрастает, а затем, достигнув максимума, уменьшается при приближении к критической точке, в которой $\frac{\mathrm{dH}}{dT} \sim 0$. При температурах выше 160 К МКЭ становится отрицательным (положительная составляющая появляется только вблизи температуры Нееля). Такое поведение МКЭ находится в соответствии с термодинамическим уравнением, аналогичным уравнению Клаузиуса-Клапейрона и справедливым для фазовых переходов первого рода $\frac{\mathrm{dH}}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta M}$, где ΔS и $\Delta \mathrm{M}$ – скачки энтропии и намагниченности при переходе [21]. Отсюда следует, что при температурах, где $\frac{\mathrm{dH}}{dT} > 0$ МКЭ должен быть положительным, а скачок энтропии – отрицательным, с противоположным поведением в области $\frac{\mathrm{dH}}{dT} < 0$, что полностью подтверждается экспериментальными данными. Важно отметить, что в тербии

характер температурной зависимости МКЭ (*Рисунок 10*) в интервале существования ГАФМ в полях до 200 Э аналогичен поведению диспрозия. При этом на кривой МКЭ в интервале полей 2.5 – 60 кЭ не наблюдается дополнительных особенностей. Это объясняется тем, что ГАФМ в тербии полностью разрушается в полях выше 200 Э. В противоположность такому поведению, в диспрозии возникают дополнительные максимумы. Так в поле около 15 кЭ на кривой МКЭ возникает широкий максимум в интервале температуре 100-160 К за счет того, что тепло выделяется при разрушении ГАФМ структуры, существующей в нулевом поле в интервале температур 85 – 179 К. Так как поле 15 кЭ превосходит максимальное значение критического поля 10 кЭ, то при любой температуре между температурами Кюри и Нееля существует вклад в МКЭ за счет перехода ГАФМ-ФМ, что и вызывает образование широкого максимума. Такое поведение объясняется разрушением АФМ структуры в поле выше 11 кЭ. При дальнейшем увеличении поля широкий максимум постепенно исчезает, что связано со стабилизацией ФМ упорядочения в высоких полях. Аналогично теплоёмкости на зависимостях МКЭ наблюдается дополнительный минимум, который связан с существованием трикритической точки при 165 К. Дальнейшее увеличение поля (выше 20 кЭ) приводит к сглаживанию широкого максимума в результате возрастания с полем МКЭ парапроцесса.

МКЭ связан с изменением магнитной части энтропии и теплоемкости простыми термодинамическими связями [7] и поэтому очень чувствителен к изменениям магнитной структуры в поле. Сравнивая значения магнитной части энтропии ниже и выше температуры Нееля, можно сделать заключение, что в парамагнитной области сохраняется примерно 5 % энтропии, обусловленной магнитным порядком, существующим ниже этой температуры.

Несмотря на значительные успехи в теоретическом [192,266–268] и экспериментальном [269–271] исследовании магнитных фазовых переходов в диспрозии, до сих пор остается неясным характер эволюции геликоидальной и веерной структур при изменении магнитного поля. Прецизионные измерения и вычисления полевых зависимостей МКЭ (*Рисунок 18*) позволили определить область существования веерной фазы. В случае отсутствия магнитострикции и магнитной анизотропии критическое поле разрушения веерной структуры приблизительно в два раза больше поля разрушения геликоидальной структуры [268]. Однако при охлаждении ниже 120-125 К, когда магнитострикция и константа магнитной анизотропии в базисной плоскости возрастают, эффективное поле магнитной анизотропии разрушает веерную структуру, что проявляется в виде скачков на полевых зависимостях МКЭ.

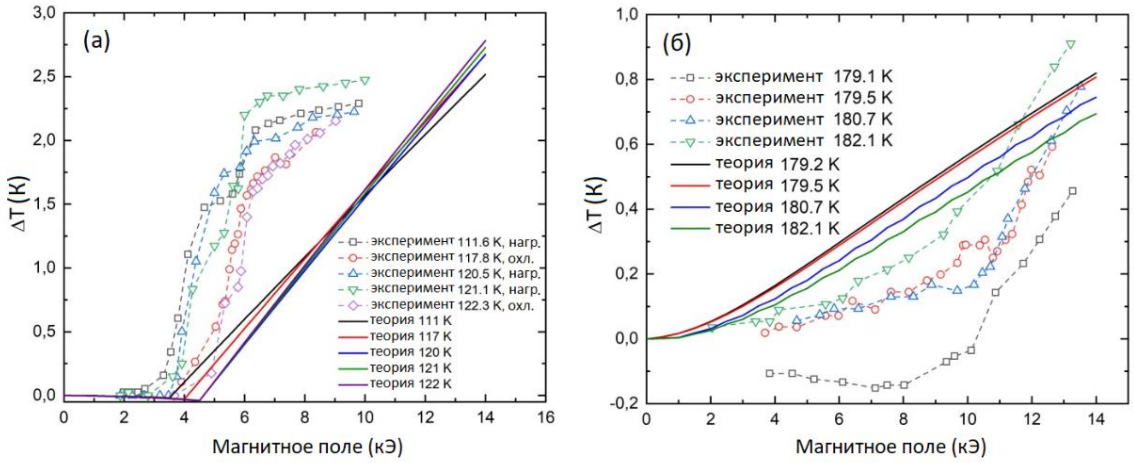


Рисунок 18. Полевые зависимости МКЭ монокристаллического диспрозия в интервале температур (а) 111-122 K и (б) 179-182 K.

Исчезновение скачков в области температур 165-180 К указывает на то, что в данном интервале геликоидальная магнитная структура непрерывно деформируется магнитным полем вплоть до образования веерной структуры (деформация начинается с самых малых значений магнитного поля и идет вначале с увеличением магнитной части энтропии). Отрицательный знак МКЭ вблизи температуры Нееля можно связать с увеличением магнитной части энтропии. Максимальный отрицательный МКЭ (при значении поля около 10 кЭ) в данном случае определяет точку наибольшего разупорядочения магнитной структуры диспрозия (магнитная часть энтропии при данных температуре и поле максимальна). Характер поведения и численные значения критических полей разрушения геликоидальной и веерной структур хорошо совпадают с результатами магнитных измерений [271]. Фазовая граница перехода в ПМ состояние находится при температуре 177.5 К. При определении зависимости критического поля от температуры в интервале 165-177 К за критическое поле принималось такое значение H, при котором линейное уменьшение полевой зависимости МКЭ нарушалось, и величина МКЭ начинала резко уменьшаться. Начальный линейный участок полевой зависимости соответствует незначительной деформации геликоида. Магнитная часть энтропии при этом практически не изменяется, величина МКЭ близка к нулю. В области температур 170-177.5 К значения критического поля не были определены, поскольку переход геликоид-веер происходит без каких-либо особенностей на полевых зависимостях МКЭ.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования позволили построить уточненные магнитные фазовые диаграммы монокристаллических тербия (*Рисунок 19*), диспрозия (*Рисунок 20*) и гольмия (*Рисунок 21*).

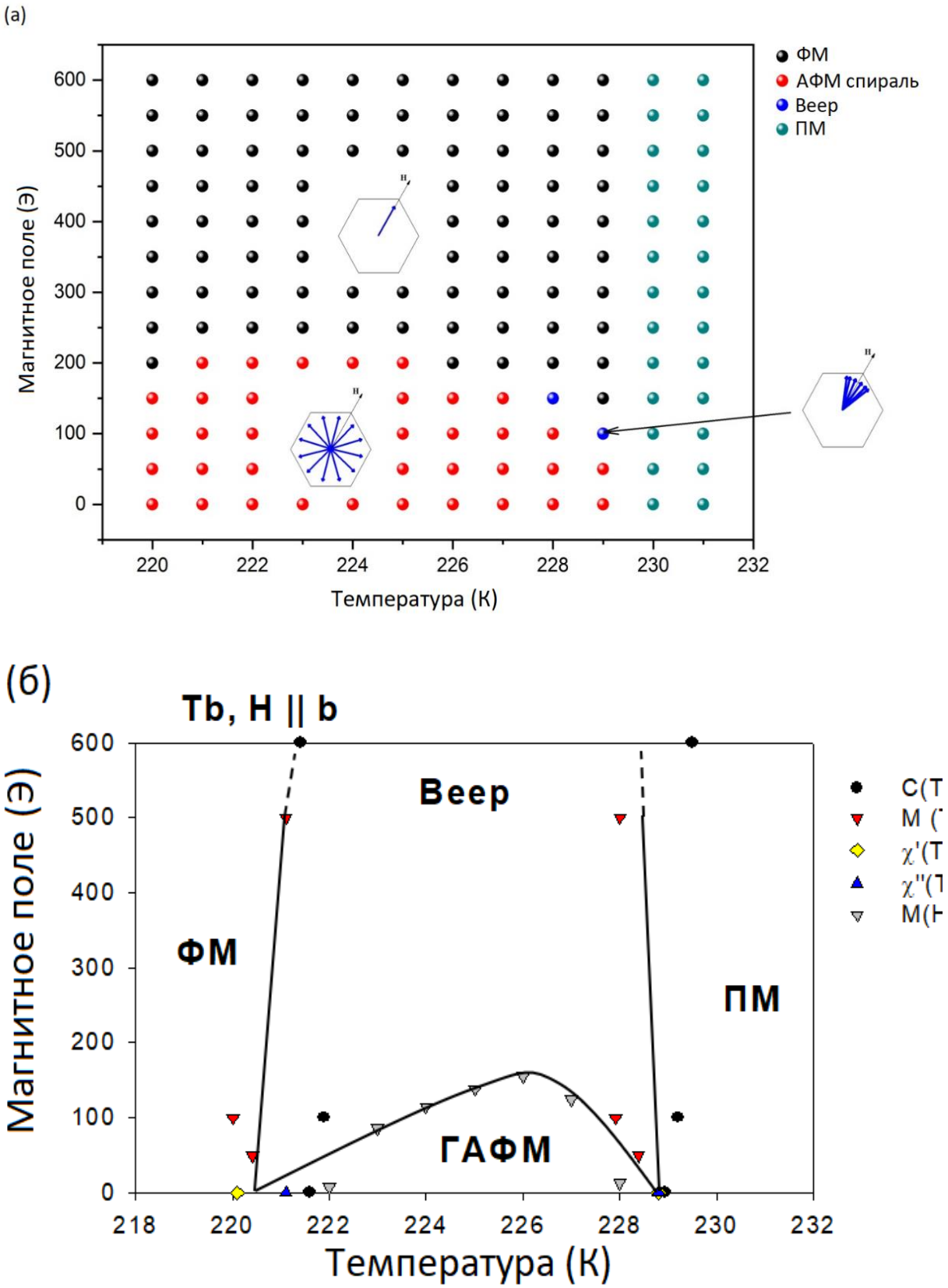


Рисунок 19. Магнитная фазовая диаграмма монокристаллического тербия в интервале температур от 218 до 232 К в полях 0-6 кЭ: *(а) теория; (б) эксперимент.*

На магнитной фазовой диаграмме тербия выделяется ряд новых особенностей. ГАФМ упорядочение существует в диапазоне ~ 222÷228 K в магнитном поле менее 155 Э. Значения величины критического поля, составляющие 300÷800 Э, опубликованные ранее, связаны с наличием примесей в образцах, которые играют роль центров захвата и, таким образом, препятствуют разрушению АФМ фазы. В диапазоне температур 222 – 228 K в магнитном поле менее 5 кЭ в тербии наблюдается промежуточная фаза. Магнитные и магнитотепловые свойства, измеренные в настоящей работе и других работах автора [A19,A41], проявляют в указанном диапазоне черты, характерные для веерного упорядочения. Более того, разработанная модель, позволяющая визуализировать расположение магнитных моментов при заданных значениях магнитного поля и температуры, однозначно подтверждает наличие существования веерной фазы в тербии, при этом, экспериментально определенная область ее существования много шире рассчитанной теоретически, что связано с неоднозначной трактовкой аномалий определенных экспериментально магнитотепловых свойств. В полях, превышающих 5 кЭ, достаточно трудно определить положение фазовых границ как по данным намагниченности, так и по данным теплоемкости, так как зависимости имеют достаточно широкий максимум, в связи с чем в качестве критических точек используются минимумы производной намагниченности dM/dT. Кроме того, для проверки правильности определения положений фазовых границ использовались данные производной теплоемкости $d\mathrm{C}/dT$. Веерная фаза исчезает при ~ 227.3 K в поле ~5 кЭ. В низкополевой области она замещается геликоидальным АФМ упорядочением. В предыдущих исследованиях удалось обнаружить только одну фазовую диаграмму, содержащую фазу типа веер, другие авторы даже не включали эту фазу в диаграмму, так как ее существование, вероятно, было доказано только одной из экспериментальных методик, при этом ранее уже были опубликованы теоретические [192] и экспериментальные [272] предпосылки ее существования в тербии. В полях выше 5 кЭ существуют только две магнитные фазы. После того, как веерная фаза полностью подавляется, граница между ФМ и ПМ фазами начинает смещаться в сторону более высоких температур – до значения 228 K в поле 75 кЭ – с увеличением магнитного поля, что является типичным поведением для температуры Кюри.

На *Рисунке 20* представлена магнитная фазовая диаграмма монокристаллического диспрозия.

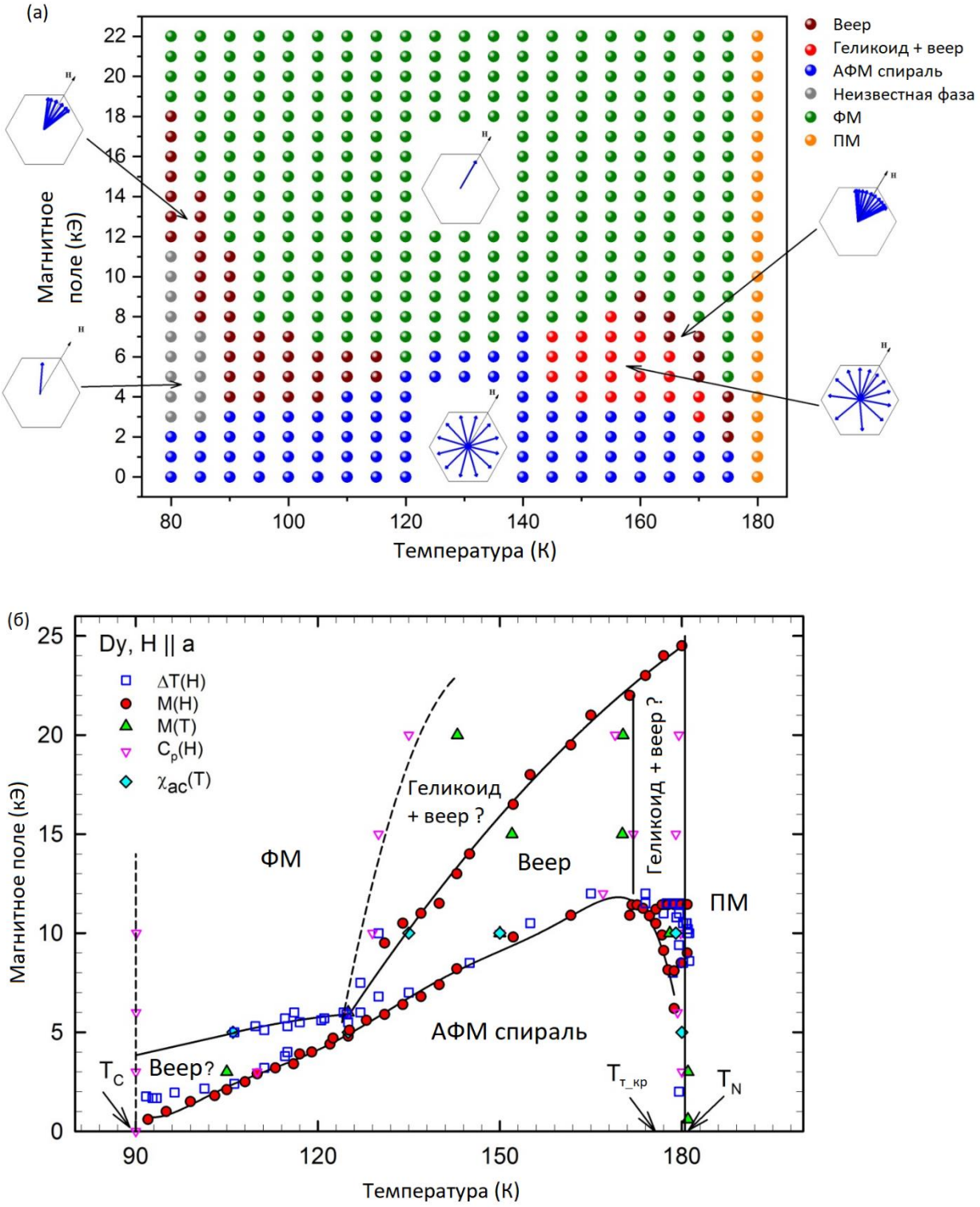


Рисунок 20. Магнитная фазовая диаграмма монокристаллического диспрозия в интервале температур от 85 до 190 К в полях 0-25 кЭ: (а) теория; (б) эксперимент.

Переход от АФМ к веерной фазе происходит в достаточно широком диапазоне магнитных полей, то есть не носит скачкообразный характер [109]. По экспериментальным данным настоящей работы фаза типа веер существует в области температур 125-180 К в диапазоне магнитных полей от 5 до 23 кЭ. Вместе с тем, область существования веерной

фазы может быть шире и занимать всю область в интервале 80-180 К [273], что подтверждается теоретическими расчетами, проведенными в настоящей работе (наличие второй области существования веерной фазы в области температуры Кюри). Области неизвестной и предположительно второй веерной фазы в области температуры Кюри также являются предметом дискуссии до настоящего времени. Так, в настоящей работе впервые получены теоретические доказательства существования второй веерной фазы в интервале 90-120 К и 4-18 кЭ, возможно, ближнего порядка, которая ранее наблюдалась по результатам нейтронографических исследований [273]. В общем случае, веерная структура – промежуточное состояние между простой или скошенной спиральной структурой и состоянием с однородной намагниченностью. В связи с этим веерные структуры существуют, как правило, в субкритических магнитных полях, соответствующих области разрушения спиральных структур [274]. Кроме того, в литературе также высказывались предположения о существовании структуры типа spin-flop [104] в рассматриваемой области температур 100-120 К в качестве дефекта АФМ спирали, однако они до настоящего времени не нашли экспериментального подтверждения. Неоднозначность ситуации с областью существования веерной фазы объясняется ее возможной неоднородностью [275]: в относительно слабых магнитных полях (величины поля недостаточно для формирования стабильного ФМ упорядочения) спиральная структура только лишь искажается, не разрушаясь, при этом область неоднородной намагниченность может занимать довольно значительный интервал полей и температур. Проведенные в настоящей работе вычисления демонстрируют наличие такой обширной области искаженной спиральной АФМ структуры, свойства которой соответствуют веерному упорядочению. При этом, расчет показывает очевидную визуальную разницу между областями веерного упорядочения вблизи температур Кюри и Нееля. В низкотемпературной области магнитная структура больше напоминает искаженную АФМ спираль с низким значением магнитного момента. Вблизи температуры Нееля роль промежуточной фазы с преобладающими АФМ свойствами выполняет структура типа геликоид+веер (helifan), тогда как веерная структура в этом случае близка к коллинеарному ФМ упорядочению. Угол раскрытия двух типов веерного упорядочения существенно зависит от температуры, что, в свою очередь, объясняется влиянием гексагональной анизотропии. В низкотемпературной области влияние гексагональной анизотропии более выражено, и веер является более «закрытым», обратная ситуация наблюдается вблизи температуры Нееля. Вторая область существования веерного упорядочения в диспрозии обнаружена в настоящей работе впервые, при этом дополнительным косвенным доказательством правильности проведенных расчетов является обнаружение веерной фазы в области температуры Кюри в монокристаллическом

эрбии [276]. Данные, полученные в настоящей работе, подтверждают наличие дополнительной фазы в интервале температур 172-180 К в полях 12-25 кЭ. Если предположить сходство тяжелых РЗМ, данная структура типа helifan может выступать в качестве промежуточной между областями веерного и ферромагнитного упорядочения. Расчетные данные подтверждают данное предположение, хотя и сужают область существования данной структуры. Как следует из данных работы [28], образование структур такого типа характерно для тяжелых РЗМ, при этом точный тип структуры зависит от множества факторов (дефекты стехиометрии и кристаллической структуры) и может быть определен только в результате нейтронографических исследований. Также в диспрозии вблизи температуры Нееля возможно существование т.н. вихревых структур. Теоретически возможность существования структур такого типа перпендикулярно базисной плоскости была показана в [277] в случае магнитного поля, приложенного вдоль оси *c*. При этом, прямые доказательства существования вихревых структур в диспрозии [278], а также в других РЗМ отсутствуют. Наиболее вероятным рассматривается вариант существования промежуточной структуры типа helifan, точные размеры которой до настоящего времени не определены. Неизвестная фаза ниже температуры Кюри не наблюдается экспериментально, однако в соответствии с теоретическими предсказаниями она может быть результатом магнитно-структурного перехода (из гексагональной симметрии в орторомбическую) при температуре Кюри, кроме того она может представлять собой скошенное ферромагнитное упорядочение. Области существования антиферромагнитной спирали, коллинеарного ферромагнитного упорядочений и парамагнитного состояния практически одинаково определяются как экспериментально, так и в результате теоретического рассмотрения.

На *Рисунке 21* представлена магнитная фазовая диаграмма монокристаллического гольмия.

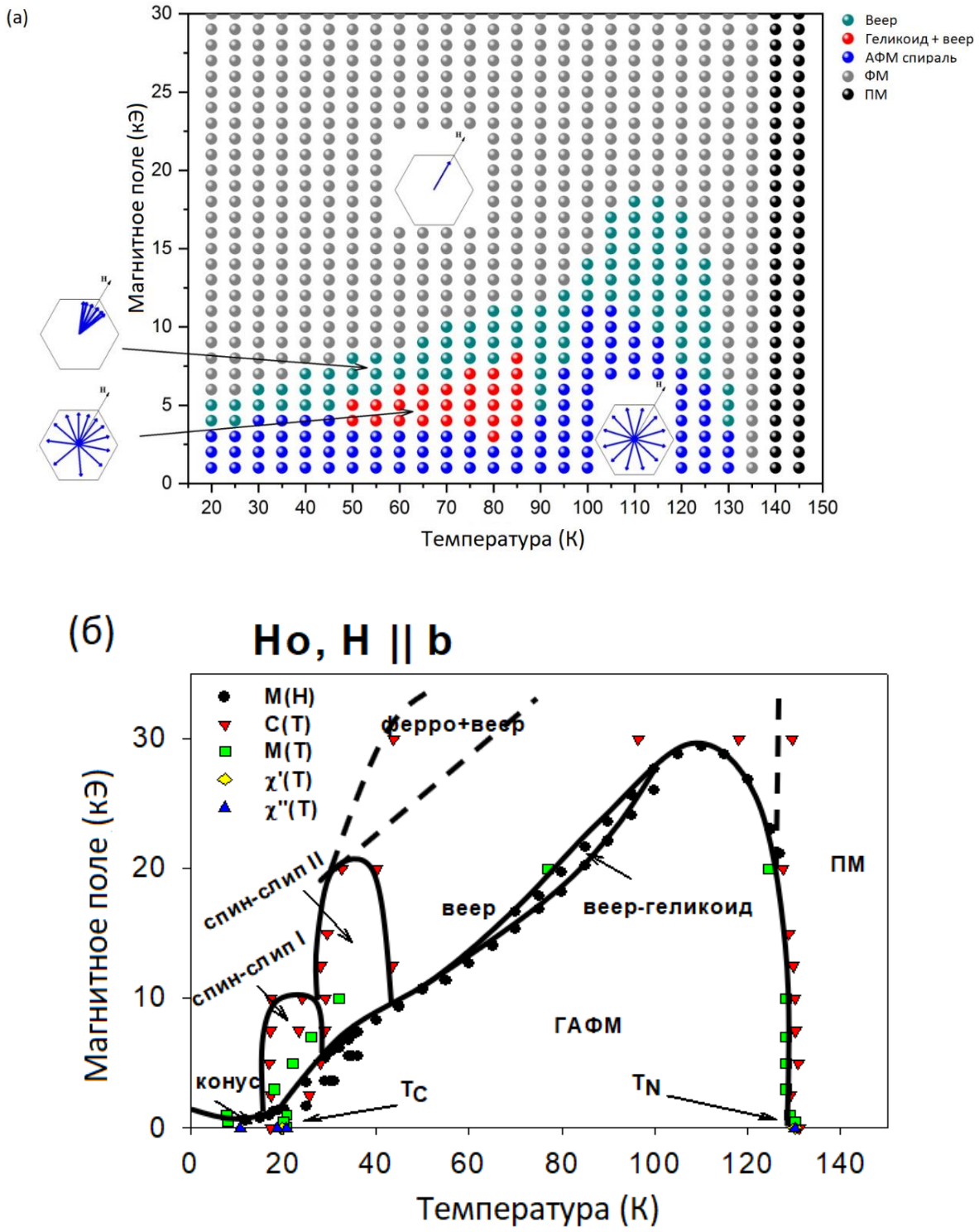


Рисунок 21. Магнитная фазовая диаграмма монокристаллического гольмия в интервале температур от 0 до 150 K в полях 0-35 кЭ: (а) теория; (б) эксперимент.

В целом, вид диаграммы совпадает с ранее опубликованными [279–281]. В частности, гольмий является ферромагнетиком ниже температуры Кюри (T_C = 20 K) и антиферромагнитен между температурой Кюри и температурой Нееля (T_N= 131 K) в диапазоне магнитных полей от 0 до ~ 30 кЭ. В полях до 2 кЭ в области низких температурах

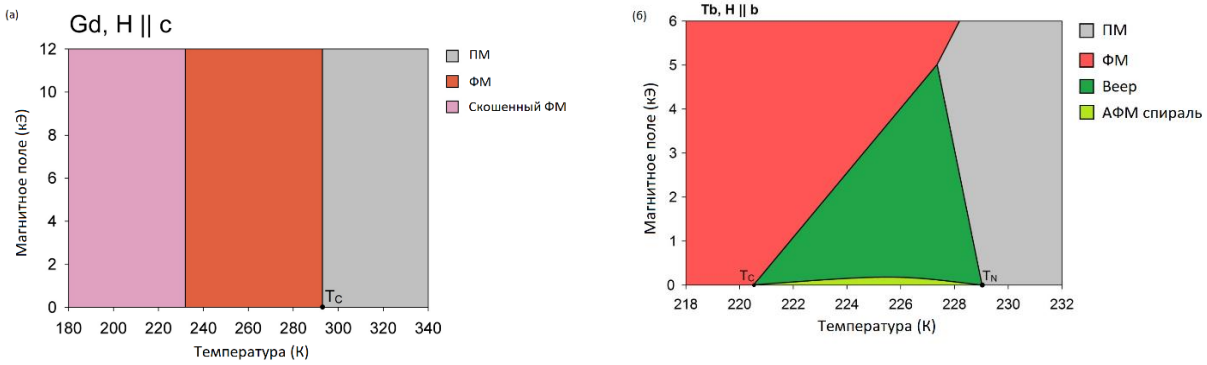
<20 K в гольмии существует ФМ спираль (конус), магнитная структура которой не моделировалась, так как ее существование доказано в целом ряде работ. Также были обнаружены аномалии, представляющие переходы в промежуточные фазы типа веер со структурой геликоида и «простой» веер (по мере увеличения магнитного поля) при трансформации АФМ фазы в ферромагнитную в области температур от 45 до 95 К. В настоящей работе экспериментально была обнаружена промежуточная область сосуществования двух фаз между веерной и ФМ фазами, которая была названа «ферро+веер». По сравнению с пятью промежуточными фазами, наблюдавшимися в работе [282] на основании измерений магнитосопротивления, в настоящей работе наблюдается только одна фаза, причем можно предположить, что, несмотря на высокую чистоту кристаллов, используемых в настоящей работе, примесные эффекты все еще играют существенную роль в тех областях фазовой диаграммы, которые являются наиболее чувствительными к действию магнитного поля (промежуточные метастабильные фазы). Эти примеси могут оказаться причиной смешанных фазовых состояний, например, «ферро+веер», которые сочетают в себе особенности как веерной, так и ФМ структуры. Данная фаза не обнаруживается теоретически, так как ее происхождение, по всей видимости, ситуативно и связано с конкретным образцом. Две области существования спин-слип структур наблюдаются между 20 и 35 К (I) и между 35 и 42 К (II). Существование подобных структур ранее уже предсказывалось [283,284], однако до сих не было экспериментального подтверждения существования этих структур с использованием комплекса различных экспериментальных методик (полевые и температурные зависимости намагниченности, теплоемкость); в предыдущих работах, как правило, использовалась какая-то одна методика. Более того, в настоящей работе установлены точные границы существования этих фаз. Обширная область на фазовой диаграмме между ~ 95 К и температурой Нееля в диапазоне полей от 30 до 80 кЭ также связана с наличием структуры типа спин-слип, признак которой наблюдался в магнитных измерениях при 98 К в работе [262]. Теоретически данные фазы неотличимы от искаженной АФМ структуры, поэтому определяются как обширная область веерного упорядочения, аналогично случаю диспрозия (*Рисунок 20*). За пределами температурного диапазона 19-128 К и интервала полей от 10 до 80 кЭ гольмий является типичным ферромагнетиком. При температурах выше 131.7 К гольмий является парамагнетиком.

Закономерности магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ и универсальная магнитная фазовая диаграмма

Разработанный в настоящей работе подход распространен также на все тяжелые РЗМ (от гадолиния до тулия). Те или иные формы упорядоченных магнитных структур обнаружены в одиннадцати (из 15 или 17) РЗМ [285]. Наиболее интересными свойствами обладают именно тяжелые РЗМ, следовательно, они и наиболее полно изучены [19,20,128,189,286–293]. В опубликованных работах, однако, имеется значительное расхождение в результатах, поскольку монокристаллические образцы, получаемые в настоящее время и исследованные в относительно современных работах, обладают значительно более высокой чистотой чем те, которые использовались в ранних исследованиях. Тяжелые РЗМ изучались, в том числе автором, интенсивнее, чем более легкие [A17,262,278,281,294–302].

С учетом вышесказанного в настоящей работе проведен анализ наиболее полных и современных данных относительно магнитных фазовых диаграмм каждого металла тяжелого редкоземельного (РЗ) ряда в отдельности, полученных как непосредственно автором (гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий), так и взятых из литературы (эрбий и тулий). Такой подход позволил выявить общие закономерности их магнитного упорядочения, уточнить с их учетом существующие магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ и построить для них универсальную магнитную фазовую диаграмму.

На *Рисунке 22* представлены уточненные магнитные фазовые диаграммы тяжелых РЗМ: от гадолиния до тулия.



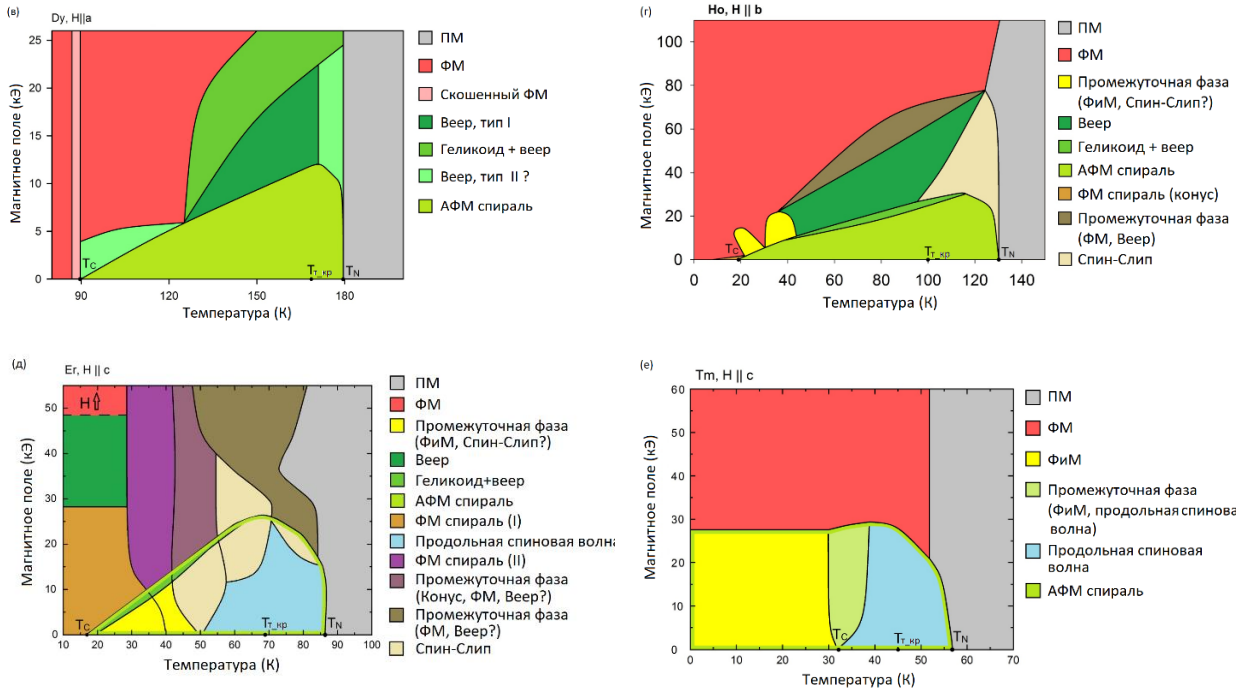


Рисунок 22. *Магнитные фазовые диаграммы (а) гадолиния, (б) тербия, (в) диспрозия, (г) гольмия, (д) эрбия и (е) тулия. Экспериментальные данные для построения фазовой диаграммы эрбия взяты из работы [303], для тулия – [304].*

Поскольку магнитные фазовые диаграммы тербия и диспрозия детально описаны выше (*Рисунок 19*), далее в работе рассматриваются остальные металлы тяжелого РЗ ряда.

Гадолиний (*Рисунок 22(а)*) является истинным ферромагнетиком во всем интервале температур, но у него наблюдаются [128] изменения спиновой ориентации, что было обнаружено при исследовании магнитокристаллической анизотропии: в интервале температур 294-232 К моменты расположены параллельно оси *c*, а ниже 232 К угол поворота момента относительно оси *c* возрастает, достигая максимального значения 75° при 180 К, затем угол поворота уменьшается и остается в пределах 32° при 4.2 К. Вопрос о магнитной структуре гадолиния в области температур непосредственно ниже температуры Кюри до сих пор остается открытым [218,305]. Гадолиний (единственный среди тяжелых РЗМ) не имеет АФМ фазы и переходит непосредственно в ФМ состояние при температуре около 293 К [40]. Некоторые доказательства существования АФМ фазы в очень малом критическом поле вблизи 240 К были представлены в работах [292,306], однако в дальнейшем полученные результаты не воспроизводились в других аналогичных исследованиях и были соотнесены с наличием примесей и дефектов структуры исследуемых образцов. Возможно, что эти наблюдения можно также связать с аномальным поведением ниже 240 К направления легкого намагничивания [307–309]. В соответствии с нейтронографическими данными [308] ось *c* является осью легкого намагничивания в

интервале температур от температуры Кюри до температуры спин-переориентацинного перехода 232 К.

В настоящей работе были выполнены эксперименты по дифракции нейтронов на высокочистых монокристаллических образцах гольмия, вырезанных из того же монокристалла, который использовался в предыдущих работах автора для измерения макроскопических магнитотепловых свойств. Детальные результаты выполненных измерений в настоящей работе не приводятся, так как максимально подробно изложены в Главе 3 диссертации автора на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук [A41] и в соответствующих публикациях [A17,A20,A24]. Эксперименты по дифракции нейтронов были выполнены на двухосевом дифрактометре E4 [310] исследовательского реактора BER II на 10 МВ в Берлинском центре материалов и энергии имени Гельмгольца. Фазовые диаграммы (L, T) построены из анализа температурной и полевой зависимости магнитных сателлитов, которые визуализированы методом нейтронной дифракции на монокристалле. В результате были получены фазовые диаграммы в виде колористических 2D карт в обратном пространстве (L, T), где T – температура, L означает направление c* в обратном пространстве кристалла, шкала указана в единицах обратной решетки (*Рисунок 23*).

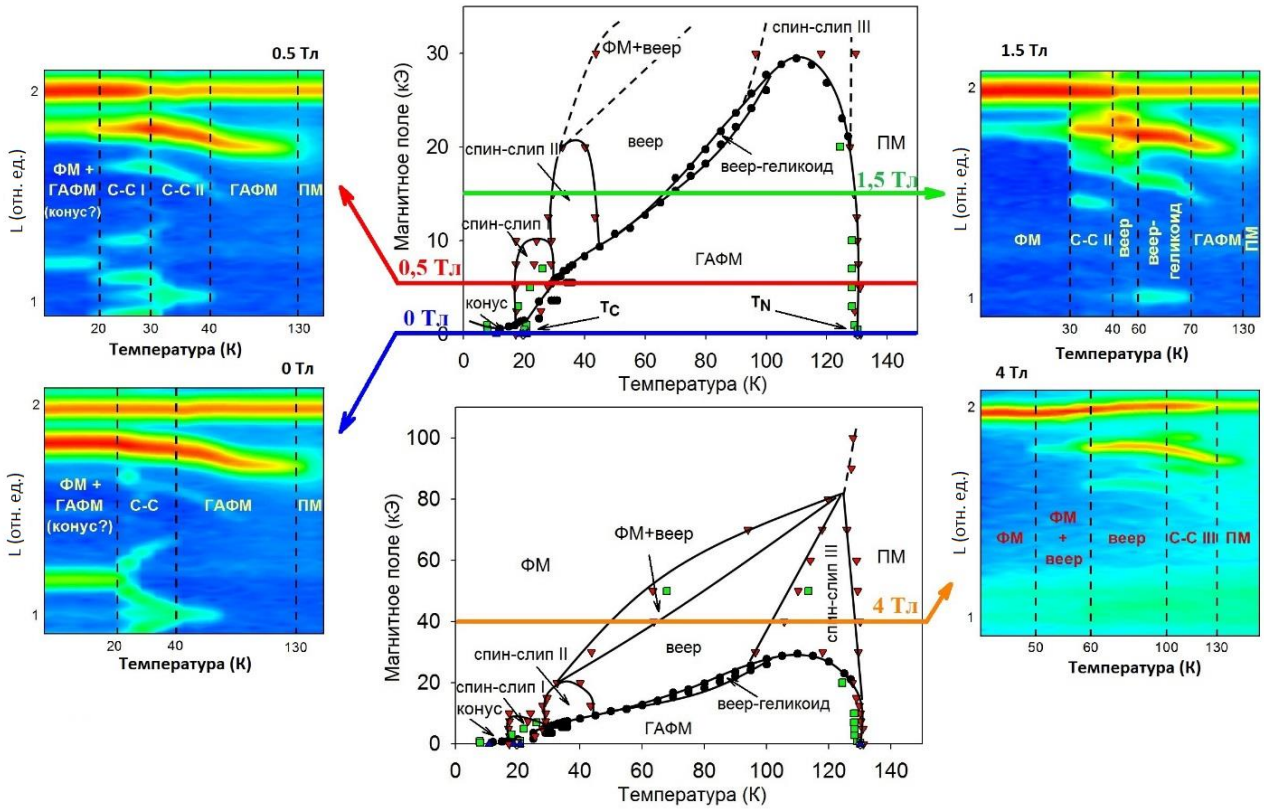


Рисунок 23. Фазовые диаграммы монокристалла гольмия в координатах (L, T) в магнитном поле 0, 0.5, 1.5 и 4 Тл (по часовой стрелке, слева-направо), приложенном вдоль оси легкого

намагничивания кристалла b. В центре – магнитная фазовая диаграмма того же монокристалла гольмия, полученная по результатам экспериментальных исследований макроскопических магнитотепловых свойств и расчетов в рамках модели среднего поля в предыдущих [A17,A20,A41] и настоящей работе автора (Рисунок 21, для сравнения с результатами нейтронной дифракции).

При всех значениях магнитного поля на диаграммах присутствует ядерный брэгговский пик (002). Интенсивность данного пика (яркость самой верхней горизонтальной полосы на диаграммах) не зависит от температуры в нулевом магнитном поле. Тем не менее, при приложении магнитного поля интенсивность пика монотонно увеличивается, что свидетельствует о появлении и усилении ферромагнитной компоненты в базисной плоскости. Остальные пики на фазовых диаграммах существенно зависят от магнитного поля и температуры и, по-видимому, имеют исключительно магнитное происхождение.

В нулевом поле обращает на себя внимание температурная зависимость интенсивности брэгговского пика (001). Его существование запрещено законами погасания гексагональной кристаллической структуры гольмия. Следовательно, интенсивность, наблюдаемая в позиции (001) в интервале температур от 20 до 60 К в нулевом поле имеет магнитное происхождение, что также подтверждается отсутствием какого-либо вклада от пика 001 ниже 20 К. Если представить единицу из брэгговских индексов (001) как сумму долей в единицах волнового вектора магнитной структуры $\tau = 2/12$ (период спирали в гольмии составляет 12 элементарных ячеек [311], то есть (001) можно записать как (0 0 12/12) или (0 0 2-12/12) или (0 0 2-6τ). Это означает, что пик в позиции 001 в интервале температур 20÷60 К в нулевом поле – магнитный сателлит 6-го порядка от брэгговского пика (002). Сателлиты, кратные 1/12 (в единицах *c*), в гольмии обычно наблюдаются для спин-слип структур [312,313]. Таким образом, участок температур от 20 до 40 К, где индекс L пика 001 плавно меняется, – индикатор спин-слип перехода. На магнитной фазовой диаграмме данная область обозначается как спиральный антиферромагнетик, при этом фазы спин-слип двух неизвестных типов обнаружены при более высоких значениях магнитного поля по косвенным признакам (аномалии, связанные с переходами к этим фазам, наблюдаются только по данным теплоемкости, поэтому разумно предположить объединение областей существования фаз спин-слип I и II в одну). Нейтронографические данные, таким образом, уточняют область существования единой спин-слип фазы в низкотемпературной области.

В нулевом поле и поле 0.5 Тл в области низких температур присутствуют некоторые сателлиты, то есть в данной области присутствует сложное магнитное состояние, где сосуществуют несоизмеримая АФМ компонента и соизмеримая ФМ компонента, индуцированная полем вдоль оси *b*. Ранее на опубликованных фазовых диаграммах данная фаза обозначалась как ферромагнитная спираль (конус), при этом осью конуса в гольмии является кристаллографическая ось *c*. Установление ферромагнитного порядка такого типа возможно только, если поле приложено вдоль соответствующего направления. Так как поле в описываемом эксперименте всегда было направлено вдоль оси b, то и ФМ компонента может находиться только в базисной плоскости. Об этом также свидетельствует усиление интенсивности пика (002) в поле 4 Тл по сравнению с нулевым полем, что возможно только в случае существования ФМ компоненты, лежащей в плоскости. Таким образом, нейтронографические данные исключают существование ферромагнитной спирали (конуса) в низкотемпературной и низкополевой области вдоль оси легкого намагничивания гольмия. Магнитное состояние этой области может представлять собой веер с элементами искаженной АФМ спирали (по аналогии с эрбием [25,314]), которая получается в результате сильно магнитокристаллической анизотропии в низкотемпературной области.

В поле 1.5 Тл присутствует один сателлит в области низких температур, то есть АФМ компонента еще не полностью подавлена. В поле 4 Тл в области низких температур существует только один очень интенсивный магнитный пик (002) при отсутствии сателлитов, что говорит о чистом ферромагнитном состоянии гольмия в низкотемпературной области (ниже 50 К).

Третья сверху неяркая линия на всех фазовых диаграммах (L~1.6, при температуре выше 30 К), монотонно меняющаяся в этой области, указывает на непрерывное изменение периодичности магнитной структуры. При охлаждении интенсивность данной линии, то есть период волны магнитной структуры, выходит на некоторое стабильное значение, что часто наблюдается при магнитных фазовых переходах типа lock-in [315], когда несоизмеримая магнитная структура медленно эволюционирует в сторону соизмеримой. В данной области в гольмии наблюдается область обширного спирального АФМ упорядочения, соизмеримого с периодом кристаллической решетки [316]. При увеличении магнитного поля АФМ спираль искажается, что приводит к возникновению магнитного момента вдоль поля. Если поле продолжает возрастать, происходит фазовый переход первого рода к веерной структуре, в которой магнитные моменты осциллируют около направления поля. Дальнейшее увеличение магнитного поля уменьшает угол раскрытия веера. В отсутствие магнитной анизотропии угол раскрытия веера постоянно стремится к

нулю, что приводит к фазовому переходу второго рода в ферромагнитную фазу. В случае значительной гексагональной анизотропии промежуточные фазы типа веера, веера со структурой геликоида могут просто не возникнуть.

Прямые исследования магнитной структуры методом нейтронной дифракции, выполненные впервые в мире на монокристаллических образцах гольмия самой высокой доступной на сегодняшний день степени химической чистоты (99.92 ат. % (99.993 масс. %)), позволили частично подтвердить правильность проведенных выше косвенных доказательств наличия тех или иных магнитных фаз и доказать сложность магнитной фазовой диаграммы гольмия вдоль оси легкого намагничивания.

При этом, на примере гольмия (*Рисунок 22(г)*) важно обратить внимание на то, что в работе [313] высказано предположение, что появление в простой (антиферромагнитной) спирали дефектов типа спин-слип может приводить к возникновению различного рода спонтанных ферримагнитных структур (в предельном случае) с макроскопическим моментом, что, по всей видимости, наблюдается в тулии [304,317–319].

Наиболее сложные магнитные структуры наблюдаются в эрбии (*Рисунок 22(д)*). Ниже 20 К эрбий имеет структуру типа ферромагнитной спирали (конуса), которая в более высоких полях последовательно переходить в веерную, а затем – в коллинеарную ФМ фазу. Значение температуры Кюри по разным источникам варьируется в диапазоне от 16 до 20 К, что, по всей видимости, связано с чистотой исследуемых образцов [286]. Эрбий, как и все тяжелые РЗМ, имеет обширную область АФМ упорядочения в диапазоне 20-85 К. При этом в ней также выделяются подобласти дальнего магнитного порядка. Например, в интервале температур 20÷50 К вероятно появление дефектов типа спин-слип разных типов и, в пределе, ферримагнитного упорядочения. В интервале 52-84 К в эрбии реализуется продольная волна спиновой плотности с осцилляцией продольной составляющей магнитного момента вдоль кристаллографической оси *c* [320–322]. ПВСП является предельным случаем спиральной структуры. В температурном диапазоне 40-70 К существует целый каскад переходов между спин-слип фазами различных конфигураций [323]. В этой же области температур наблюдается дополнительная трансформация магнитной структуры, связанная с переходом эрбия в соизмеримую фазу с волновым вектором 6/23. По всей видимости, в данном температурном интервале наблюдается сосуществование фаз с различными волновыми векторами магнитной структуры. Температурная граница этого эффекта (в области 40 К) определяется областью температур существенного увеличения магнитной анизотропии, достаточной для подавления эффектом

соизмеримости [274]. В эрбии особенно наблюдается зависимость наличия тех или иных фазовых переходов от чистоты образцов: так, в работах [314,315] были обнаружены такие соизмеримые точки как 2/7, 3/11, 4/15, 5/19, 6/23, ¼ и 5/21, то в работе [324] зафиксированы только лишь 5/19, ¼ и 5/21.

Выше границы АФМ упорядочения наблюдается узкая область фазы с геликоидальным упорядочением веерного типа, а также ряд промежуточных фаз, содержащих черты конусного, веерного и ферромагнитного упорядочения. Число соизмеримых структур в эрбии [314,325] не превышает 7-8. Примесные атомы могут образовывать так называемый примесный магнитный центр и искажать магнитную структуру в своем окружении [326,327]. Приложение или снятие поля приводит к необратимым изменениям локального магнитного момента на примесном атоме (на примере атомов олова).

Величина угла полураствора конуса Θ связана с устройством АФМ структуры. Воздействие магнитного поля может индуцировать ряд последовательных спин-слип структур в базисной плоскости. Механизм этой взаимосвязи может быть объяснен следующим образом. Намагничивание кристалла вдоль оси *c* приводит к магнитострикционному изменению начального объема образца и параметра решетки c. Это нарушает условия соизмеримости данной магнитной структуры и может приводить к переходу в структуру с другим волновым вектором. Вызванное этим нарушение исходного баланса энергии кристаллического поля, обменного и магнитоупругого взаимодействия вызывает скачкообразное изменение угла Θ. Также возможно объяснение, связанное с влиянием магнитного поля вдоль оси *c*, на магнитную структуру в базисной плоскости, определяемую конкуренцией межплоскостного обмена и анизотропии шестого порядка. Трансформация начальной структуры при изменении угла полураствора конуса связана с различной зависимостью обмена ($\sim\sin^2\Theta$) и анизотропии шестого порядка ($\sim\sin^6\Theta$) от этого угла. [328]

Тулий (*Рисунок 22(е)*) также имеет обширную область АФМ упорядочения в диапазоне от нуля до температуры Нееля (56 К). В области низких температур и до 32 К металл имеет антифазную доменную структуру, в которой магнитные моменты четырех атомных слоев, лежащих в базисной плоскости ГПУ, ориентированы вверх, в то время как магнитные моменты трех ближайших слоев ориентированы вниз. Таким образом, в тулии отсутствует многообразие фаз типа спин-слип: все они трансформируются в ферримагнитную структуру. Она соизмерима с кристаллической решеткой. При повышении температуры антифазная структура начинает разрушаться за счет появления

ФМ компоненты, и в диапазоне 32-40 К магнитная структура несоизмерима с кристаллической. Эта промежуточная фаза содержит в себе черты как низкотемпературного ферримагнитного упорядочения, так и статической спиновой продольной волны, которая реализуется в тулии до 56 К. При этом ряд авторов вообще не наблюдали эту промежуточную фазу в тулии [329], что, по-видимому, связано с чистотой материала. Осью осцилляций магнитного момента в ПВСП является гексагональная ось *c*.

В тулии осью легкого намагничивания при температуре ниже 32 К является ось *c,* в эрбии она же является осью ФМ спирали ниже 20 К. Этим данные металлы отличаются от тербия, диспрозия и гольмия, в которых направление легкого намагничивания находится в базисной плоскости. В интервале между температурой Кюри и Нееля ось *c* в этих металлах является осью модуляции статической спиновой продольной волны. Как правило, магнитные моменты окончательно ориентируются параллельно друг другу (исчезновение ФМ спирали) в полях выше 15 Тл: согласно данным работы [30] в поле выше 17 Тл при гелиевых температурах в эрбии реализуется ферромагнитная структура.

Таким образом, в пяти из шести рассматриваемых тяжелых РЗМ обнаружены различные типы антиферромагнитного спинового упорядочения. Основным состоянием (при нулевой температуре в отсутствие магнитного поля) в тербии и диспрозии является коллинеарное ФМ упорядочение в базисной плоскости. В гольмии и эрбии полного упорядочивания моментов в этой области не наблюдается, и структура имеет ферромагнитное спиральное расположение моментов (ферромагнитный конус) вдоль оси *c*. При этом в базисной плоскости сохраняется спиральная конфигурация. Причина перехода к конической структуре заключается в особенностях температурной зависимости коэффициентов аксиальной анизотропии [194]. В случае достаточно медленного температурного изменения параметров анизотропии вблизи температуры перехода ФМ спираль (конус) – АФМ спираль могут возникнуть дефекты спиральных структур, что, в свою очередь, приводит к появлению промежуточных фаз типа спинового проскальзывания, что, соответственно, наблюдается экспериментально в настоящей работе в гольмии и эрбии.

По тем же соображениям в работе [330] было предложено ввести для диспрозия слабую аксиальную компоненту (вдоль оси *c*). Появление этой компоненты наблюдалось при температуре ниже 100 К (с плохой повторяемостью на трех образцах), соответственно, появление или исчезновение данной компоненты может быть связано с наличием примесей.

Проведенный анализ магнитных фазовых диаграмм позволяет, несмотря на перечисленные выше отличия отдельных элементов, выделить ряд их общих свойств,

которые отражены на универсальной магнитной фазовой диаграмме (*Рисунок 24*).

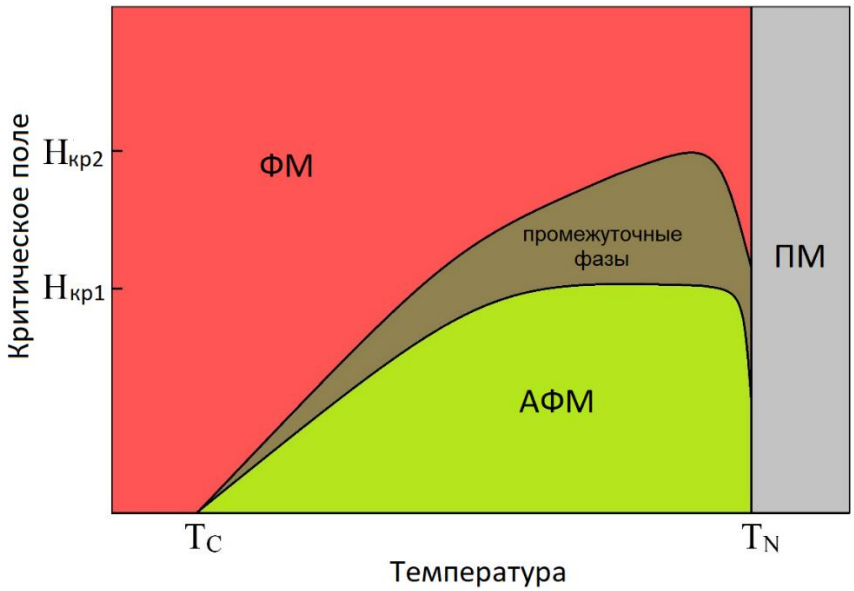


Рисунок 24. Универсальная магнитная фазовая диаграмма тяжелых РЗМ.

В первую очередь, это единообразие кристаллической структуры (ГПУ). Межатомные расстояния во всех металлах довольно постоянны, хотя ионные радиусы заметно убывают с порядковым номером элемента вследствие лантаноидного сжатия. Кроме того, во всех тяжелых РЗМ сосуществуют ФМ и АФМ спиральные фазы (за исключением гадолиния). Основные типы спиральных структур представлены в работе [274]. Период модулированных структур обычно изменяется с температурой, принимая несоизмеримые или соизмеримые значения по отношению к периоду кристаллической решетки. Анизотропия в базисной плоскости может вызвать существенную трансформацию простой спиральной структуры и приводить к «запиранию» волнового вектора при фазовом переходе от несоизмеримой к соизмеримой структуре. Возрастание анизотропии приводит к «связыванию» отдельных спинов в «пучки» и, в пределе, к полному схлопыванию моментов к одному из легких направлений. В магнитном поле выше первого критического значения (при данной температуре) в РЗМ возникает веерная фаза, при дальнейшем увеличении поля веерная фаза переходит в коллинеарную ферромагнитную структуру [192].

Таким образом, существует два типа спинового упорядочения в тяжелых РЗМ: продольные осцилляции спиновой амплитуды вдоль оси *c* (эрбий, тулий) и спиральная структура, в которой магнитные моменты находятся в базисной плоскости (тербий, диспрозий, гольмий). Более сложные структуры представляют собой комбинации этих двух

структур. Несмотря на то, что их существование обусловлено, в основном, обменными силами, точная форма длиннопериодических структур определяется анизотропией и магнитострикцией, каждая из которых благоприятствует ферромагнитному порядку. При более низких температурах энергии, связанные с анизотропией и магнитострикицей, становятся все больше, и их вклад в уменьшение углов поворота спинов АФМ спирали с понижением температуры растет. В работах [331–333] предполагается, что магнитострикция является доминирующим процессом, который стабилизирует ФМ состояние. При переходе АФМ-ФМ энергетический барьер, разделяющий магнитоупорядоченные состояния, компенсируется в основном возрастающей при охлаждении магнитоупругой энергией [21,334].

В чистых РЗМ наблюдаются иные промежуточные фазы, которые достаточно просто описываются, например, суперпозицией спиральной и ПВСП структур с равными периодами. Такая фаза имеет место, в частности, в эрбии.

Доминирующий характер того или иного магнитного упорядочения оказался связан со знаком коэффициента, определяющего связь квадрупольного момента *f*-электронов с направлением вектора полного механического момента импульса *J*. [30] В тербии, диспрозии и гольмии коэффициент отрицателен, в то время как в эрбии и тулии – положителен. Этим объясняется тот факт, что в двух последних металлах компоненты кристаллического поля более высокого порядка благоприятствуют ориентации моментов параллельно оси *c*. При этом, конкретное расположение моментов зависит от относительных величин и знаков эти компонент. Только в тулии все эффекты кристаллического поля благоприятствуют единственному направлению спинов параллельно оси *c*. В остальных тяжелых РЗМ всегда существует вероятность найти момент с компонентой вне плоскости, причем она увеличивается в ряду от гольмия до тербия.

Критические температуры тяжелых РЗМ: зависимость от магнитного состояния

Найденные выше общие особенности магнитного упорядочения всех тяжелых РЗМ (за исключением гадолиния) – максимум намагниченности при температуре Нееля (фазовый переход второго рода ПМ-АФМ) и резкое увеличение намагниченности при понижении температуры, связанное с образованием ФМ упорядочения, – позволяют применить соотношения для определения критических температур [192]. Результаты представлены в *Таблице 2*.

Таблица 2. Теоретические значения трикритических температур тяжелых РЗМ.

Металл	**Температура Нееля, T_N, K**	**Парамагнитная температура Кюри, Θ_P, K** [30,214,225]	**Трикритическая температура, $T_{трикр}$, K**
Tb	229	239, ⊥ c	236
Dy	179	164, ⊥ c	168
Ho	130	88, ⊥ c	100
Er	86	62, ∥ c	68
Tm	56.5	41, ∥ c	45

В случае РЗМ, критической температурой называется такая температура, в которой исчезает разница между ПМ и ФМ упорядочением, то есть линия фазового перехода первого рода превращается в линию фазового перехода второго рода. По определению величина $\frac{dH_{крит}}{dT} = 0$ при $T = T_{трикр}$. Для существования трикритической температуры необходимо одновременное существование трех фаз, при этом условие равенства нулю производной критического параметра по температуре выполняется не всегда (типичный пример – тройная точка воды). Многообразие магнитных фазовых переходов в тяжелых РЗМ не исключает существования трикритических точек на фазовых диаграммах. Более того, в литературе найден случай сравнения экспериментальных и теоретических значений трикритической температуры для диспрозия [104]. Указано, что полученное авторами теоретическое значение 168.4 K ниже экспериментального 172 K, полученного в той же работе, однако несколько выше 165 K, полученного в работе [335] на образцах худшего качества. При этом, в работе [104] экспериментальное значение трикритической температуры определяется косвенно, по виду фазовых границ на магнитной фазовой диаграмме. Точность такого метода недостаточна, поэтому для экспериментального определения значений трикритических температура необходимо явное обнаружение трех фаз с физически различимой фазовой границей. Теоретическое значение трикритической точки тербия не соответствует определению трикритической точки, так как при температуре 236 K в тербии наблюдается либо переход из ФМ в ПМ фазу, либо полностью парамагнитное состояние. Можно заметить, что в остальных рассматриваемых металлах трикритическая точка с большей вероятностью будет находиться в области спирального АФМ упорядочения или на ее границе с другими фазами. Так как в тербии эта область является самой узкой в ряду тяжелых РЗМ, экспериментальное обнаружение трикритической точки в тербии представляет особенный интерес и сложность.

Переход ПМ-АФМ в тяжелых РЗМ обладает чертами фазового перехода как первого, так и второго рода. В рамках модели молекулярного поля может быть получено следующее

соотношение для температуры перехода из парамагнитного в антиферромагнитное состояние [242]:

$$kT_N = \frac{2}{3}\mathcal{J}(\vec{q}_m)J(J+1) = \frac{2}{3}j(\vec{q}_m)(g_J-1)^2J(J+1) \quad (35)$$

Эта формула справедлива для любых антиферромагнитных структур. Если предположить, что элементарный обмен $j(\vec{q}_m)$ постоянен для всего ряда тяжелых РЗМ, то можно сделать вывод о линейном изменении температуры Нееля T_N в зависимости от функции де Жана [17], равной $G = (g_j - 1)^2 J(J+1)$ - среднее значение проекции спина на полный механический момент. Однако в силу ограничений модели молекулярного поля лучшее совпадение с экспериментальными данными наблюдается для соотношения $T_N \sim G^{2/3}$ [336]. В настоящей работе это соотношение было экспериментально проверено для высокочистых монокристаллов тяжелых РЗМ (*Рисунок 25*). Данная зависимость была впервые предложена в работе [337], но проверена только в случае сплавов [336,338–340].

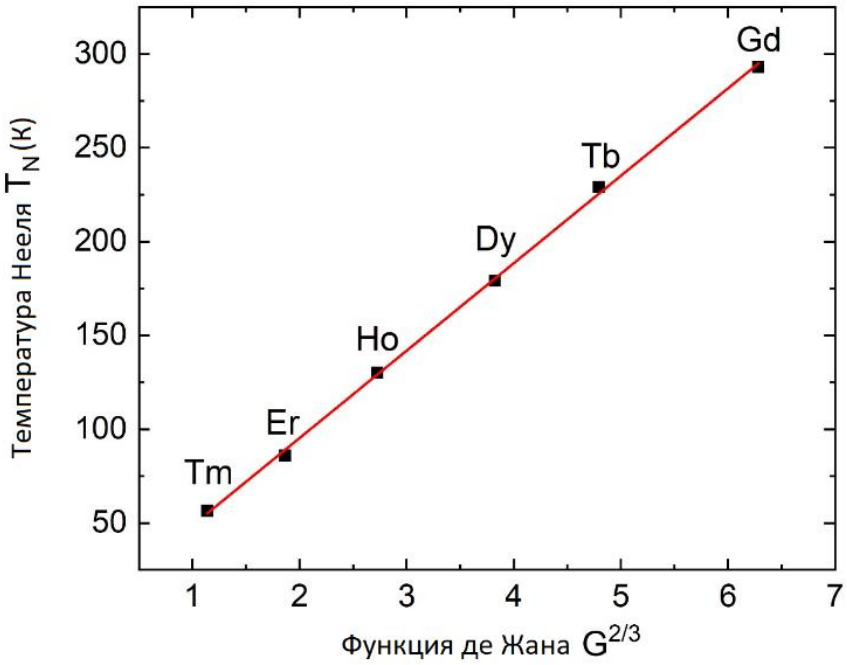


Рисунок 25. Зависимость температуры Нееля тяжелых РЗМ от функции де Жана.

Можно заключить, что в монокристаллах тяжелых РЗМ существует однозначная функциональная зависимость между температурой перехода АФМ-ПМ и функцией де Жана. Данный факт объясняется характером температурной зависимости угла поворота спинов (угол между магнитными моментами соседних магнитных слоев) в спиральной

антиферромагнитной структуре от функции де Жана. Величина угла поворота слабо зависит от температуры при малых значениях функции, с увеличением G изменение становится более заметным, при определенном значении угол поворота резко уменьшается до нуля при некоторой конечной температуре.

Многообразие и сложность магнитных фазовых переходов в тяжелых РЗМ требуют создания единой теории смешанных магнитных фазовых переходов, по аналогии с моделями Бина-Родбела и Киттеля для фазовых переходов первого [341–343] и теорией Ландау [109] – для фазовых переходов второго рода. В случае РЗМ с учетом каскада фазовых переходов, который наблюдается в большинстве рассматриваемых металлов, вероятно, не вполне корректно говорить о конкретной температуре фазового перехода, а скорее об области фазовой трансформации материала в зависимости от магнитного поля.

Влияние химических примесей на магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ (на примере Tb, Dy, Ho)

До Второй мировой войны исследователями было изучено незначительное количество РЗМ, доступных в виде чистых металлов [344–346] (данные работы заложили основу для систематического изучения магнитных свойств РЗМ). Развитие методик ионного обмена и экстракции из растворов, а также техники выделения металлов из руд [347] позволили получить такое количество чистого металла, которое было необходимо для обеспечения современного на тот момент уровня развития науки о РЗМ. При этом в те же годы впервые была поднята проблема влияния чистоты на физические свойства металлов [348–350], но, как правило, рассмотрение ограничивалось влиянием кислорода на свойства гадолиния из-за существования оксида в области низких температур [351–354].

Экспериментальное изучение критического поведения поликристаллического диспрозия (RRR=14) [355,356] обнаружило существенное различие (~ 1 К) между значениями температуры Нееля, определенными тремя различными методами: измерение теплоемкости, магнитной восприимчивости и электросопротивления. Тогда же было высказано предположение, что такое расхождение может быть связано с неодинаковым по отношению к разным свойствам влиянию примесей, то есть, чем сильнее данное свойство связано с решеткой кристалла, его фононным спектром, тем значительнее это свойство будет зависеть от количества примеси. Справедливость предположения об избирательном влиянии примесей подтверждена исследованиями на монокристаллах [357–361]. Влияние примесей на ядерные свойства тяжелых РЗМ (гадолиния, тербия, гольмия изучались с помощью ядерно-магнитного резонанса [362–365] и с помощью методики IBPAD (in-beam time-differential perturbed angular distribution) [366–368]. В обоих последних случаях

определялась величина сверхтонких магнитных полей и ядерных квадрупольных взаимодействий без обсуждения влияние примесей на макроскопические магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ.

Методы получения высокочистых металлов на протяжении последних десятилетий постоянно совершенствовались, при этом в настоящее время данные вопросы в физике лантаноидов практически не изучаются. Дело в том, что весьма ограниченное число лабораторий могут себе позволить чрезвычайно дорогостоящие и длительные экспериментальные исследования высокочистых монокристаллов РЗМ. Центр подготовки материалов (лаборатория Эймса) имеет данные о химическое чистоте всех изготавливаемых образцов РЗМ, но в настоящее время это только поликристаллические образцы. Последние высокочистые монокристаллические образцы были приготовлены в конце 1990-х гг., и поиск информации об их химической чистоте сейчас весьма затруднителен. При оценке степени химической чистоты «старых» образцов можно с большой уверенностью сказать, что она, по крайней мере, сравнима с чистотой вновь производимых поликристаллических образцов (99.5÷99.9 масс. %). Также для косвенной оценки чистоты ранее активно применялся метод измерения отношения значений сопротивления образца при различных температурах $\frac{\rho_{300\ \text{К}}}{\rho_{4.2\ \text{К}}}$ (RRR) [369–371], однако в настоящее время его применение, несмотря на относительную простоту, не встречается [372]. Существование локальных структурных изменений зависит от количества примесей и дефектов в образце, о чем упоминалось в ряде теоретических работ [265,373,374]. При этом влияние примесей должно, в первую очередь, изучаться экспериментально [27].

Последней на сегодняшний день работой, в которой рассматривается влияние примесей в тяжелых РЗМ, является работа [27]. При этом строгое теоретическое объяснение влияния химической чистоты на свойства РЗМ в ней отсутствует. Приводятся частные примеры изменения намагниченности гадолиния [375,376] в зависимости от содержания кислорода, а также увеличения «магнитной чувствительности» к внешнему магнитному полю на примере изменения теплоемкости эрбия в зависимости от чистоты образцов [288]. Вместе с тем, делается важное наблюдение относительно важности учета примесей в атомных, не весовых процентах. Атомная масса тяжелых РЗМ, как правило, гораздо больше атомной массы основных примесей, поэтому представление химической чистоты в единицах весовых процентов неизбежно завышает ее величину. Таким образом, в идеальном случае важно учитывать конкретное число атомов примеси, что открывает

перспективу для использования современных методов математического моделирования и численного расчета при решении данной задачи, что и было сделано в настоящей работе.

Для расчёта плотности состояний (DOS) с учетом примесных атомов по методу, описанному в работе авторов [25], были выбраны тербий, диспрозий и гольмий, так как они ранее были тщательно изучены в работах автора [A17–A21,104], и имеется достоверная информация относительно химической чистоты использованных образцов. Использовалась элементарная ячейка из 128 атомов: 1 примесный атом на 127 атомов металла, таким образом, доля примеси достигала 0.8 ат. %. Такое соотношение примесных и опорных атомов, как правило, встречается на практике (максимальный уровень любой примеси в самых «грязных» образцах РЗМ в настоящее время не превышает 1 %, в наиболее «чистых» образцах – не более 0.1÷0.2 %), при этом расчёты суперячейки, состоящей из порядка 1000 атомов редкоземельных элементов и 1 примесного (для обеспечения доли примеси в десятые процента) требуют оперативной памяти порядка 1000 ГБ и существенных массивно-параллельных вычислений, которые занимают огромное количество машинного времени (около двух лет). Кроме того, примеси могут располагаться в межузлиях (примеси внедрения) и в позициях атомов (примеси замещения). Это, в общем случае, зависит от размера примесного атома. Для точного определения положения примесного атома необходимо рассматривать фазовую диаграмму состояния «РЗМ-примесь». Образование широких областей твердых растворов (кроме РЗМ-РЗМ) крайне редко. Растворимость большинства (когда возможно образование твердого раствора без изменения структуры) металлов в РЗМ менее 0.1 %. Далее примесь выходит из твердого раствора в виде соединения с другой структурой (эвтектика или соединение), что влияет на магнитные свойства и теплоемкость. В настоящей работе используется модель, согласно которой примесные атомы располагаются только в узлах кристаллической решетки, и кристаллическая структура при этом не изменяется (остается ГПУ). По этой причине проведенные в настоящей работе расчеты следует рассматривать в качестве модельных, которые показывают основные тренды изменения электронных свойств РЗМ в случае присутствия в металле той или иной примеси. В качестве примеси в каждом металле были выбраны наиболее часто встречающиеся примесные элементы: газовая примесь (кислород), примесь *3d* элемента (железо) и редкоземельная примесь.

Вычисление DOS проводилось в четыре этапа. Сперва определялись параметры кристаллической решётки a и c и положения атомов. Затем вычислялась самосогласованная плотность заряда с небольшим числом точек в k-решётке, далее проводились несамосогласованные вычисления с использованием уже фиксированной

самосогласованной плотности заряда с последующим расчётом DOS. Для достижения приемлемой точности оказалось достаточным использовать k-решетку 8×8×8 для самосогласованных вычислений и 10×10×12 — для несамосогласованных. Псевдопотенциалы и параметры обрезания кинетической энергии для волновых функций и для плотности заряда были выбраны из библиотеки стандартных твердотельных псевдопотенциалов (SSSP) [377,378]. В виду того, что SSSP для РЗМ являются скалярными, при вычислениях не учитывается спин-орбитальное взаимодействие. В связи с этим рассчитанные в настоящей работе магнитные моменты Tb, Ho, Dy (5.9, 3.7, 4.7 μ_B) оказываются меньше ранее опубликованных теоретических и экспериментальных значений [225,260]. При этом, аналогичный расчет для Gd (спин-орбитальное взаимодействие в Gd отсутствует) дает значение магнитного момента атома равным 7.4 μ_B, что абсолютно точно соответствует ранее опубликованным теоретическим и экспериментальным значениям. Таким образом, разработка полностью релятивистских псевдопотенциалов для РЗМ является важной теоретической задачей из-за значительного влияния спин-орбитального взаимодействия на магнитные свойства РЗМ.

Анализ электронных свойств редкоземельных материалов с примесями является важным для первоочередного рассмотрения, так как электронная структура во многом определяет макроскопические свойства проводящих материалов. Для всех плотностей электронных конфигураций чистых *4f* элементов характерно наличие расщепленной на две узкие части *4f* зоны (*Рисунок 26*). Одна из них полностью заполнена и лежит гораздо ниже уровня Ферми, а другая – не заполнена. Сильное электрон-электронное взаимодействие между *4f* электронами приводит к локализации магнитных моментов и частичной спиновой поляризации. Этот результат был известен ранее и описан в работе [379].

Добавление примеси в кристаллическую решетку РЗМ приводит к неизбежной трансформации вида плотности электронных состояний и сдвигу положения энергии Ферми. Так как электроны в *4f* зоне довольно узко локализованы по энергии, то небольшой сдвиг положения энергии Ферми приводит к резкой смене значения плотности электронных состояний на уровне энергии Ферми. Ожидается, что такое существенное изменение электронной структуры обуславливает изменение физических макроскопических свойств материала, которые определяются плотностью электронных состояний на уровне энергии Ферми.

Таким образом, в настоящей работе для тербия, диспрозия и гольмия с примесными атомами были определены положения уровня энергии Ферми, спиновые поляризации и плотности электронных состояний на уровне энергии Ферми (*Таблица 3*).

Таблица 3. Рассчитанные параметры электронных конфигураций тербия, диспрозия и гольмия: чистых металлов и металлов с примесными атомами

Металл	**$n^{\uparrow}$**	**$n^{\downarrow}$**	**E_f, эВ**	**P**	**$g(E_F)$, E**
Tb	190.6	190.9	3.18	0.001	438
Tb+O	189.6	195.3	3.14	0.015	225
Tb+Fe	189.0	197.1	3.16	0.021	328
Tb+Gd	192.1	189.9	3.18	0.006	437
Ho	199.9	181.1	2.91	0.049	337
Ho+O	186.5	200.3	2.91	0.036	210
Ho+Fe	182.4	207.2	2.90	0.064	227
Ho+Dy	179.9	198.6	2.91	0.049	383.5
Dy	205.5	180.7	3.04	0.064	336.5
Dy+O	199.3	184.3	3.04	0.039	254.9
Dy+Fe	182.1	206	3.07	0.061	223.3
Dy+Er	179.2	207.7	3.04	0.074	345.6

Рассчитанные значения DOS для тербия представлены на *Рисунке 26*

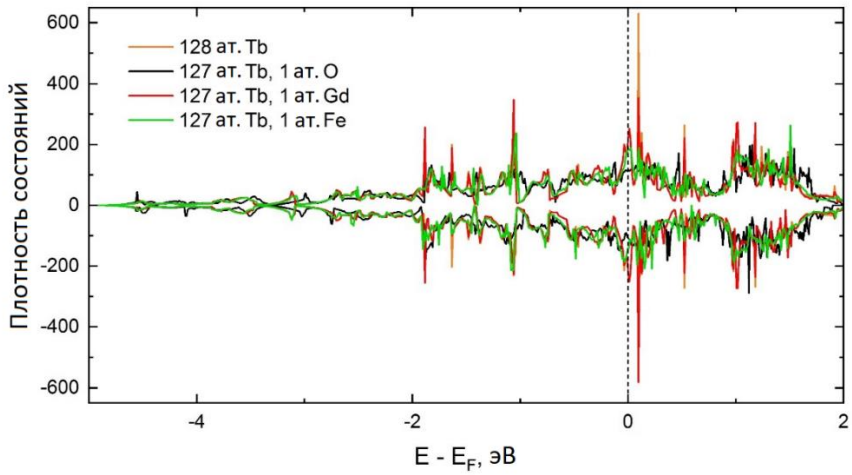


Рисунок 26. Плотности состояний (DOS) металлического Tb и тербия с примесными атомами кислорода, железа, гадолиния. Отрицательные значения DOS соответствуют спину «вниз», положительные – «вверх».

Общий вид DOS при замещении одного атома металла примесным существенно не изменяется. Варьируется только положение уровня энергии Ферми, и соответствующая плотность электронных состояний на нем. Этим можно объяснить тот факт, что экспериментальные результаты сопротивления для РЗМ различной чистоты могут существенно отличаться [355,361]. Также наблюдается небольшое увеличение спиновой поляризации при добавлении примеси, так как происходит увеличение *s-p-d* зон. Однако, данное увеличение поляризации мало, так как вклад электронов из *4f* зоны более существенен. Добавление примеси другого редкоземельного элемента – гадолиния практически не влияет на электронную структуру вещества.

Рассчитанные значения DOS для гольмия представлены на *Рисунке 27*.

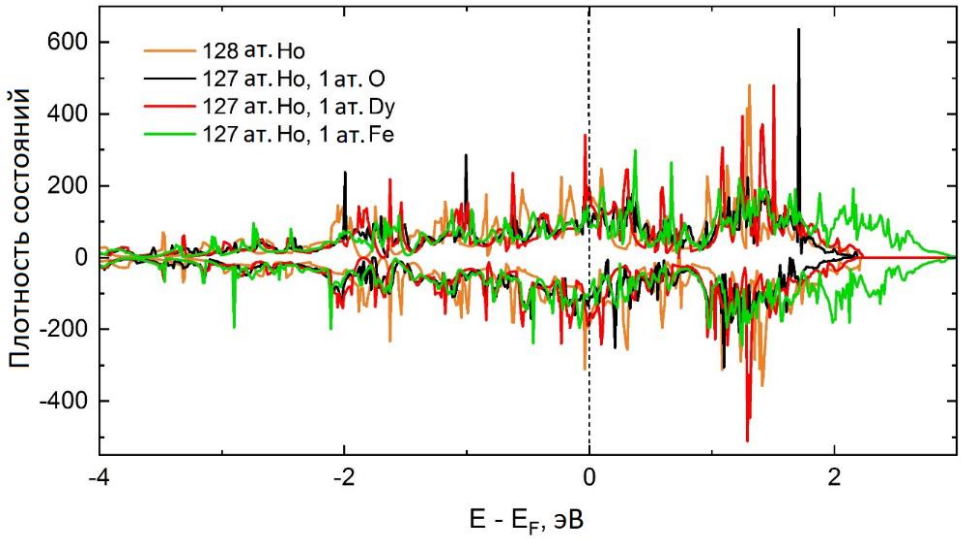


Рисунок 27. Плотности состояний (DOS) металлического Ho и гольмия с примесными атомами кислорода, железа и диспрозия. Отрицательные значения DOS соответствуют спину «вниз», положительные – «вверх».

Для гольмия, как и для тербия, наблюдается небольшое изменение уровня энергии Ферми и плотности электронных состояний на нем. Добавление примеси железа приводит к увеличению спиновой поляризации за счет увеличения *d* зоны. В качестве примесного атома рассматривается атом другого редкоземельного элемента – диспрозий. Электронные свойства системы с диспрозием незначительно отличаются от чистого вещества.

Рассчитанные значения DOS для диспрозия представлены на *Рисунке 28*

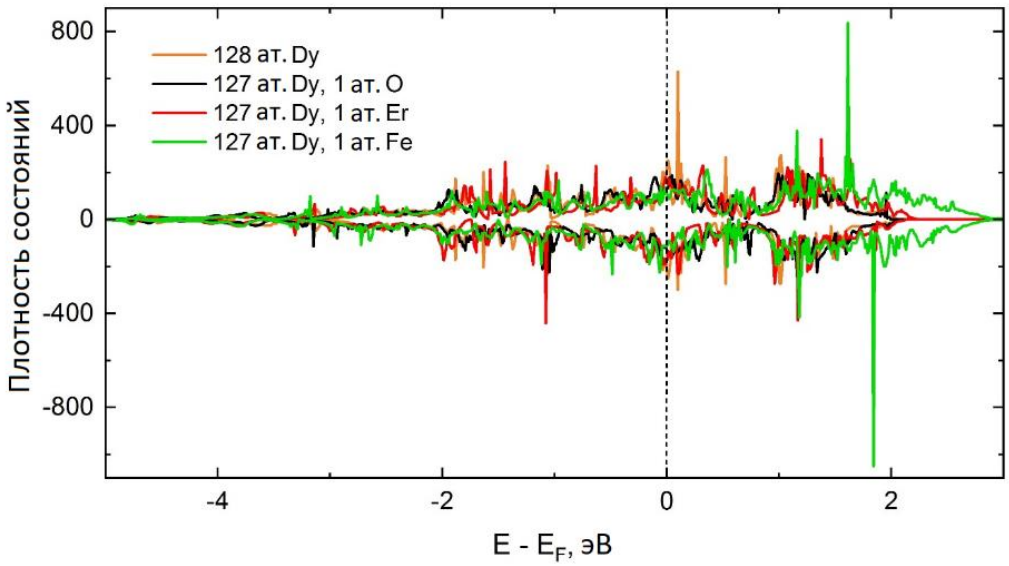


Рисунок 28. Плотности состояний (DOS) металлического Dy и диспрозия с примесными атомами кислорода, железа и эрбия. Отрицательные значения DOS соответствуют спину «вниз», положительные – «вверх».

Спиновая поляризация системы незначительно увеличивается при добавлении атома из *3d* группы (в данном случае это атом железа). Это может быть связано с гибридизацией *f-d* зоны, которая приводит к переориентации спинов из *3d* зоны. В остальных случаях наличие примесных атомов влияет на вид распределения электронной плотности практически также, как и в уже рассмотренных случаях.

Добавление примеси также искажает кристаллическую гексагональную решетку РЗМ, о чем свидетельствует изменение средних параметров решетки, a и c, рассчитанных теоретически (*Таблица 4*). Термин «средние» употреблен в том смысле, что в настоящей работе элементарной ячейкой считается суперячейка, состоящая из 128, она же является минимальной симметрией. Поэтому редкоземельный металл в настоящей работе рассматривается состоящим из таких суперячеек, соответственно, собственно и параметры кристаллической решетки рассчитываются для суперячейки. В связи с этим об истинных параметрах кристаллической решетки типа ГПУ корректно говорить только в случае чистого металла, в случае же добавления примеси полученное расчетное значение параметров суперячейки делится на четыре, в результате получается «среднее» значение параметра кристаллической решетки ГПУ с учетом примеси.

Таблица 4. Средние параметры кристаллической решетки, *a* и *c*, в зависимости от типа примесного атома (Å)

	a	***c***		***a***	***c***		***a***	***c***
Dy	3.613	5.758	**Ho**	3.591	5.691	**Tb**	3.577	5.868
Dy+O	3.590	5.763	**Ho+O**	3.596	5.644	**Tb+O**	3.650	5.626
Dy+Fe	3.576	5.754	**Ho+Fe**	3.568	5.715	**Tb+Fe**	3.582	5.843
Dy+Er	3.612	5.756	**Ho+Dy**	3.591	5.692	**Tb+Gd**	3.578	5.869

Наблюдается хорошее совпадение параметров решетки ГПУ для чистых металлов с экспериментальными данными, которые составляют (для параметра *a*) 3.601, 3.590 и 3.577 для тербия, диспрозия и гольмия, соответственно [30,225]. Некоторое завышение теоретических значений связано с неучетом спин-орбитального взаимодействия в модели. В связи с отсутствием возможности моделирования примесного атома в определенном месте кристаллической решетки, трудно установить однозначное направление искажения решетки (сжатие/растяжение), при этом оно наблюдается во всех случаях и не превышает 1-2 %.

Таким образом, расчеты из первых принципов показывают, что добавление примеси смещает уровень энергии Ферми, что приводит к изменению плотности электронных состояний на уровне энергии Ферми и, соответственно, изменяется значение спиновой поляризации. Уменьшение плотности электронных состояний при добавлении кислорода или железа согласуется с экспериментальным фактом того, что сопротивление чистых материалов меньше, чем материалов с примесями. Отдельно стоит отметить вклад примеси атома из *3d* группы, которая увеличивают спиновую поляризацию системы. Примесь редкоземельного металла незначительно влияет на электронную структуру образца, что связано с неучетом спин-орбитального взаимодействия в используемых для расчетов скалярных псевдопотенциалах, и является явным ограничением используемой для расчетов модели, за исключением примеси гадолиния, в котором спин-орбитальное взаимодействие равно нулю.

Самыми чистыми на сегодняшний день образцами тяжелых РЗМ считаются изготовленные в ходе работ [380,381] эрбий с чистотой 99.97 ат.% (99.996 вес.%) и гадолиний – 99.94 ат.%.

Важно также обратить внимание на различные методы изготовления тяжелых РЗМ разных подгрупп, которые также оказывают влияние на преимущественное наличие тех или иных примесей в рассматриваемых металлах. Как правило, образцы РЗМ вырезаются из

монокристалла, выращенного по методу, получившему в литературе название «Ames method» [347], согласно которому приготовление высокочистого РЗМ начинается с приготовления чистого оксида. Так как большинство катионных примесей, которые присутствуют в оксиде, неизбежно попадут в конечный металлический образец, критически важно обеспечить максимальную чистоту исходного оксида. Исключение составляют летучие примеси, которые испаряются при последующей вакуумной плавке РЗМ, например, щелочи и щелочноземельные металлы. Далее осуществляется процедура металлотермического восстановления фтористых соединений РЗМ. Данный этап подразделяется на три разновидности в зависимости от приготавливаемого РЗМ. В случае изготовления монокристаллов гадолиния и тербия используется метод для так называемой второй группы РЗМ, а именно, Y, Gd, Tb, Lu, то есть, для металлов, обладающих сравнительно невысокими температурами плавлениями, но высокими температурами кипения. Соответственно, в тербии в качестве примеси чаще может встречаться гадолиний и наоборот. В свою очередь, диспрозий и гольмий относится к так называемой третьей группе редкоземельных металлов, в которую еще входят Sc, Er и Tm. Температуры плавления металлов третьей группы находятся приблизительно в том же диапазоне, что и соответствующие температуры для металлов второй группы, однако значения давления паров у них существенно выше. Таким образом, очистка металлов третьей группы выпариванием значительно проще. Внедренные примеси, такие как N, C, O, которые образуют стабильные соединения, остаются, когда металлы сублимируются при низкой скорости сублимации (например, для гольмия 2.1 г/ч). Поэтому, в металлах третьей группы, и в частности, в гольмии не уделяется такое большое внимание удалению кислорода из фторида и предотвращению его внедрения в металл, так как кислород и другие примеси, равно как и танталовая примесь, удаляются из металла на этапе сублимации. В связи с этим другие РЗМ, которые в качестве примеси могут встречаться в диспрозии и гольмии, также несколько отличаются от случая тербия и гадолиния. Кроме того, метод получения РЗМ из высокочистых оксидов был недавно предложен китайскими исследователями [382,383].

Кроме теоретических расчетов, в настоящей работе сделана первая попытка систематического описания влияния химических примесей на макроскопические магнитотепловые свойства тяжелых РЗМ, а именно, высокочистых тербия, диспрозия и гольмия, сведения о химической чистоте которых известны достоверно [19,20,104]. На *Рисунке 29* представлены полевые зависимости намагниченности для образцов различной чистоты.

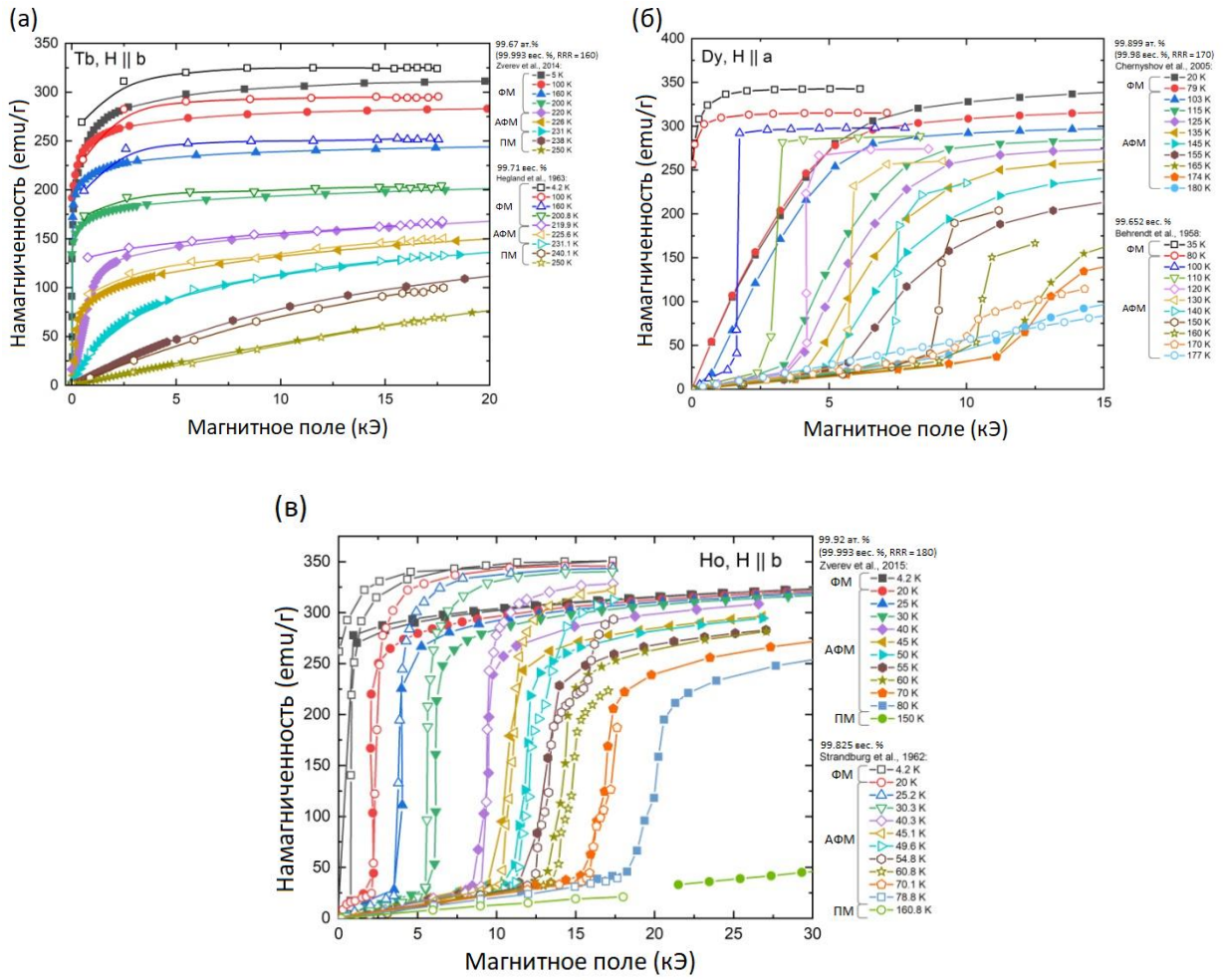


Рисунок 29. Полевые зависимости намагниченности монокристаллических образцов (а) тербия, (б) диспрозия и (в) гольмия. Сравнение данных, полученных в настоящей работе и предыдущих работах автора [A17–A20], проводится с данными, взятыми из литературы: тербий [384], диспрозий [104,208], гольмий [385].

Общим трендом является увеличение значения намагниченности насыщения «грязных» образцов при одинаковой температуре над соответствующими значениями «чистых» образцов в области ферромагнитного и, частично, антиферромагнитного упорядочения. Также наблюдается смещение фазового перехода ФМ-АФМ в сторону более низких температур, и более резкий характер данного перехода для «грязных» образцов. Данное обстоятельство, вероятно, связано с наличием значительного количества примесей, обладающих магнитным упорядочением, в «грязных» образцах (другие тяжелые примесные РЗМ: Er, Y, Gd, Dy в образцах тербия (до 1000 ppm), Ho в образцах диспрозия (до 2000 ppm) [для сравнения: в современных высокочистых монокристаллических образцах примесный уровень всех остальных лантаноидов (относительно референсного металла) составляет 10-20 ppm]; железо в количестве до 2000 ppm [для сравнения: в

современных высокочистых монокристаллических образцах примесный уровень железа не превышает 30 ppm]). Уровень газовых примесей, которые вносят основной вклад в изменение химического состава тяжелых РЗМ, в «чистых» и «грязных» образцах практически одинаков (например, кислород в тербии – 1900 ppm для обоих образцов; азот – 180 ppm в «чистом» [19] и 200 ppm в «грязном» [384]). На примере диспрозия (*Рисунок 29*) продемонстрировано, что поле насыщения для образцов с различным содержанием примеси различно. Такое поведение может быть объяснено зависимостью константы магнитокристаллической анизотропии от примесного искажения решетки. Добавление примесного атома в кристаллическую решетку редкоземельного металла приводит к локальному разупорядочению решетки и нарушению ее симметрии.

Дополнительный анализ температурных зависимостей намагниченности от чистоты (*Рисунок 30*) позволяет предложить механизм влияния магнитных примесей (РЗМ) на намагниченность.

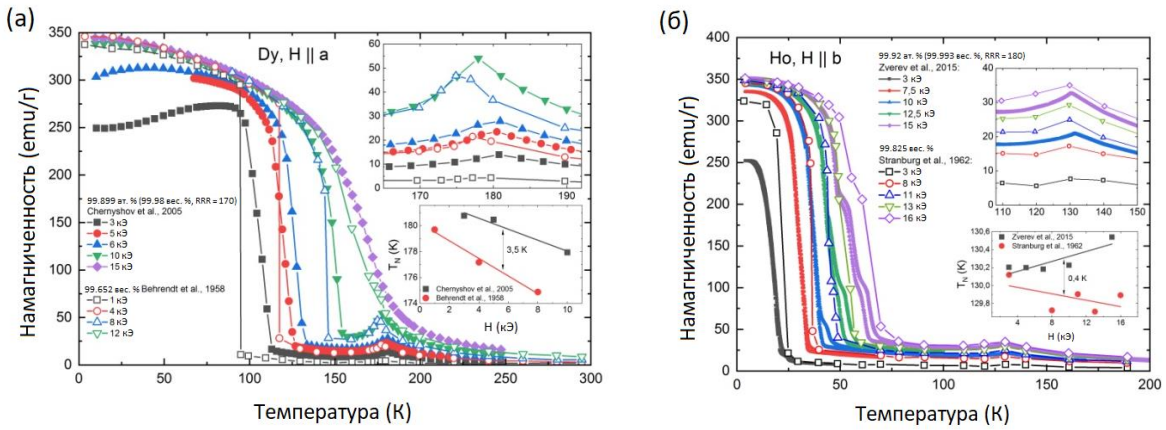


Рисунок 30. Температурные зависимости намагниченности монокристаллических образцов (а) диспрозия и (б) гольмия. Сравнение данных, полученных в работах автора [A17,A18,A20,104], проводится с данными, взятыми из литературы: диспрозий [208], гольмий [385].

Магнитная примесь в тяжелых РЗМ, в роли которой, как правило, выступают другие 4f элементы (их содержание максимально относительно других примесных элементов в «грязных» образцах) становится локальным примесным центром ферромагнитного упорядочения (аналогично центру кристаллизации или кипения). Данное предположение физически обосновано, так как переход при температуре Кюри в РЗМ всегда является фазовым переходом первого рода. При увеличении магнитного поля и температуры фазовое состояние всех тяжелых РЗМ вначале претерпевает фазовый переход первого рода (при

температуре Кюри), а затем – второго (часто смешанного) рода (при температуре Нееля) [25]. Соответственно, в каждом случае существует определенная вероятность существования локального центра нуклеации, из которого начинается фазовый переход. При этом, магнитный момент примесного центра может превышать магнитный момент атома референсного металла (например, магнитный момент примесного гольмия в образце диспрозия больше атомного магнитного момента в диспрозии [208,386]), соответственно, магнитный момент примеси более восприимчив к действию внешнего магнитного поля даже в случае относительно слабых магнитных полей, и поэтому ФМ упорядочение в самом примесном центре наступает быстрее, чем в основном объеме референсного «чистого» металла, с учетом незначительного значения концентрации примеси (~ 1-2 примесных атома/1000 референсных атомов в реальных образцах). Магнитные моменты примеси обменно связаны с магнитными моментами базового металла. Дополнительное (к обмену между магнитными моментами «чистого» металла) взаимодействие способствует более быстрому установлению ФМ упорядочения во всем объеме образца в заданном диапазоне магнитных и полей и температур, что экспериментально проявляется в более высоких значениях намагниченности в области слабых полей и меньших температурах фазовых переходов в «грязных» образцах по сравнению с «чистыми». Тенденция к смещению перехода в сторону более низких температур сохраняется и в области АФМ упорядочения референсного металла: фазовые переходы в «грязных» образцах наступают при меньших температурах, чем в «чистых». На вставках к *Рисунку 30* показаны зависимости температуры Нееля обоих образцов от величины внешнего магнитного поля: в обоих случаях (диспрозий и гольмий) значение температуры Нееля «грязного» образца ниже значения для «чистого». Альтернативный механизм, который способен объяснить данный факт, заключается в том, что примесный атом деформирует кристаллическую решетку, за счет чего параметры решетки соседних слоев рассогласуются, тем самым переход может полностью подавляться, или температура фазового перехода может уменьшаться, что и наблюдается на эксперименте в объемных образцах и тонких пленках РЗМ [387,388]. Дополнительной особенностью в области температуры Нееля является то, что намагниченность «чистых» образцов практически совпадает по величине со значениями намагниченности «грязных». Дополнительный магнитный момент атома/атомов примеси претерпевает упорядочение уже в относительно слабых полях, и дальнейшее увеличение поля не может изменить его величину и направление, поэтому вклад примесного магнитного момента остается постоянным и уже практически не влияет на общую намагниченность в области высоких полей. Примесные атомы обычно неравномерно распределены по объему образца, что связано с особенностями метода изготовления

монокристаллов РЗМ [389]. Неравномерное распределение примесей в кристаллитах при испарении металла и осаждении на медный водоохлаждаемый конденсатор обусловлено самим процессом дистилляции. Сначала осуществляется дегазация металла, при которой испаряются легколетучие примеси (натрий и т.д.), при этом первые порции дистиллята и начало кристаллитов (прилегающих к медному конденсатору) загрязнены этими металлами. Далее происходит испарение примесей в соответствии с их давлением паров. Тугоплавкие металлы и оксиды R-O и R-O_2 остаются в остатке. Таким образом, примесные кластеры (места наибольшей концентрации примеси в образце) других РЗМ сами претерпевают каскад фазовых переходов ФМ-АФМ-ПМ [25], поэтому не исключено, что к моменту перехода АФМ-ПМ при температуре Нееля, магнитное состояние примеси представляет собой антиферромагнетик или парамагнетик, который не вносит существенного вклада в общее значение намагниченности. Учитывая монотонное снижение значений температур Кюри и Нееля в ряду от гадолиния до тулия, данное предположение справедливо. Например, в рассматриваемом «грязном» образце диспрозия основными РЗМ примесями являются гольмий и эрбий [208], температуры фазовых переходов в которых существенно ниже аналогичных температур диспрозия [25]. И наоборот, примесь диспрозия в «грязном» образце гольмия [385], содержание которой составляет 0.04 вес. %, так влияет на положение температуры Нееля, что ее значения для «чистого» и «грязного» образцов практически совпадают (*Рисунок 30*): кластерная примесь диспрозия претерпевает фазовый переход АФМ-ПМ при 179 К, что на 48 К больше, чем температура Нееля в гольмии. В случае, если в качестве основной примеси выступает гадолиний (ферромагнитно упорядочен вплоть до комнатных температур), его вклад в намагниченность основного металла остается неизменным независимо от величины магнитного поля согласно предложенному выше механизму.

Таким образом, основное влияние на магнитные свойства тяжелых РЗМ оказывают примеси других *4f* элементов, влияние которых особенно заметно в относительно низких полях, в области ФМ упорядочения референсного металла; оно нивелируется в АФМ области и в ПМ области совсем исчезает.

Предложенный механизм влияния примесей посредством образования локального примесного центра как точки начала фазового перехода также подтверждается при анализе поведения теплоемкости тербия, диспрозия и гольмия в зависимости от чистоты образцов. Важно подчеркнуть, что исследования теплоемкости монокристаллов РЗМ чрезвычайно редки (в настоящей работе найдены все статьи, в которых изучается теплоемкость тербия, диспрозия и гольмия и есть хоть какая-то информация о химической чистоте образцов).

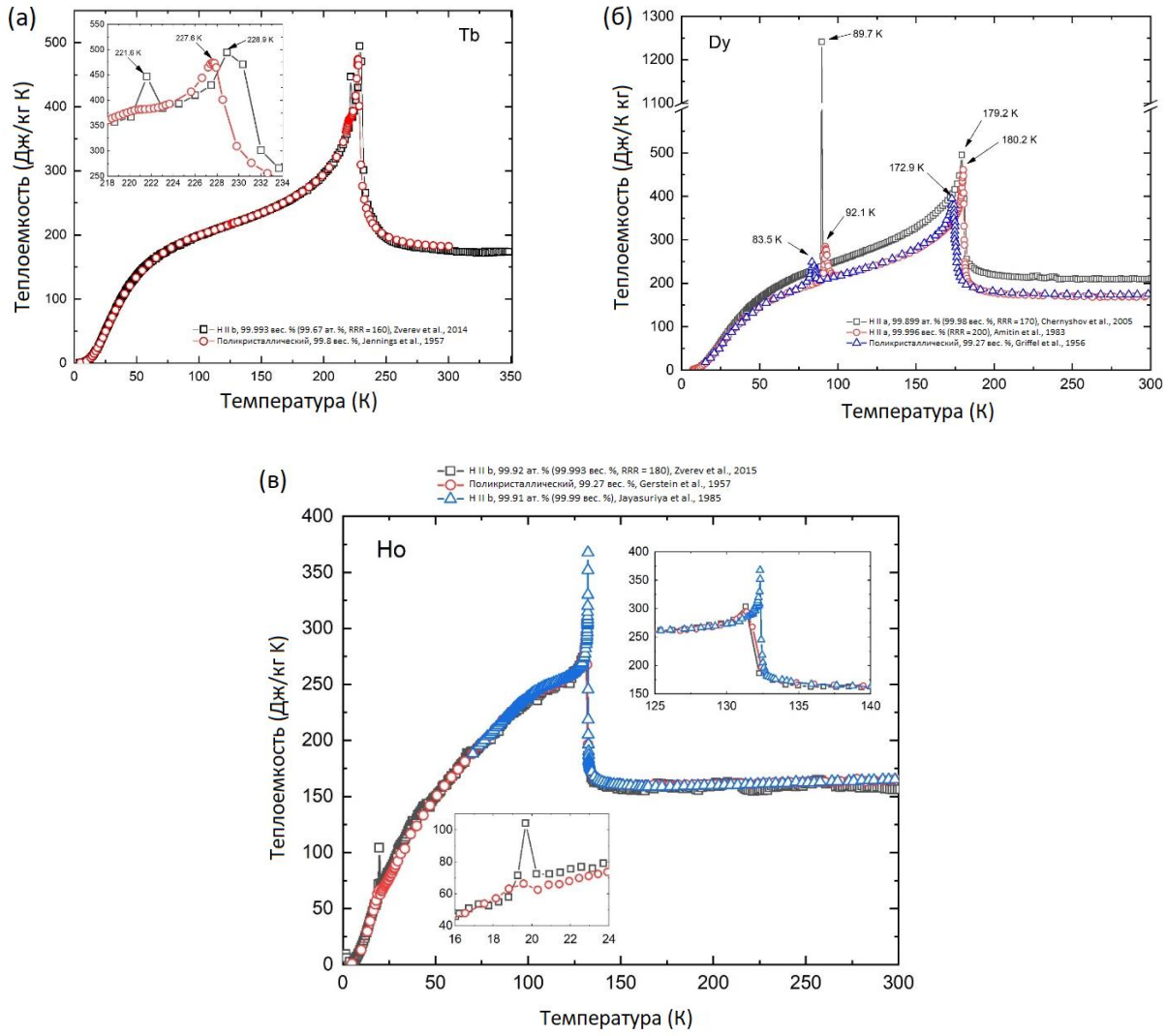


Рисунок 31. Температурные зависимости теплоемкости монокристаллических образцов (а) тербия, (б) диспрозия и (в) гольмия. Сравнение данных, полученных в настоящей работе и предыдущих работах автора [A17–A21], проводится с данными, взятыми из литературы: Tb – [213], Dy – [104.263,357], Ho – [210,284]

Так, во всех «грязных» образцах переход ФМ-АФМ наступает раньше, чем в «чистых», температуры Нееля обоих типов образцов практически совпадают, за исключением поликристаллических образцов, в которых переход АФМ-ПМ также наступает раньше. Это связано с чрезвычайно плохой степенью очистки поликристаллических образцов в 1950-е гг. (другие сведения в литературе отсутствуют). Диспрозий двойной дистилляции [357] имел значение RRR 210, при этом образец представлял собой друзу (состояние из сросшихся кристаллов). В связи с этим вопрос его монокристалличности спорный. Также важно отметить практически полное подавление аномалии, связанной с фазовым переходом ФМ-АФМ при температуре Кюри в «грязных» образцах. Спиральная АФМ структура является длиннопериодической, которая занимает

несколько плоскостей кристаллической решетки. Примесный центр как бы «запирает» распространение спирали (препятствует повороту спина в очередной плоскости), ограничивая рост АФМ структуры. С этим же обстоятельством связано полное отсутствие других аномалий в «грязных» образцах на температурных зависимостях теплоемкости, которые проявляются при измерениях в ненулевом магнитном поле и ассоциируются с возникновением структур типа спинового проскальзывания. Энергия таких структур мало отличается от энергии спиральной АФМ структуры (фактически они являются искаженными спиралями): примесный центр также препятствует «естественной» ориентации спинов в структуре типа спин-слип. Соответственно, обнаружение промежуточных метастабильных фаз в «грязных» образцах фактически невозможно. Данный эффект нивелируется в районе температуры Нееля, где величина пиков теплоемкости примерно одинакова.

Кроме полной теплоемкости, в настоящей работе рассмотрены магнитные вклады в теплоемкость тербия, диспрозия и гольмия (*Рисунок 32*).

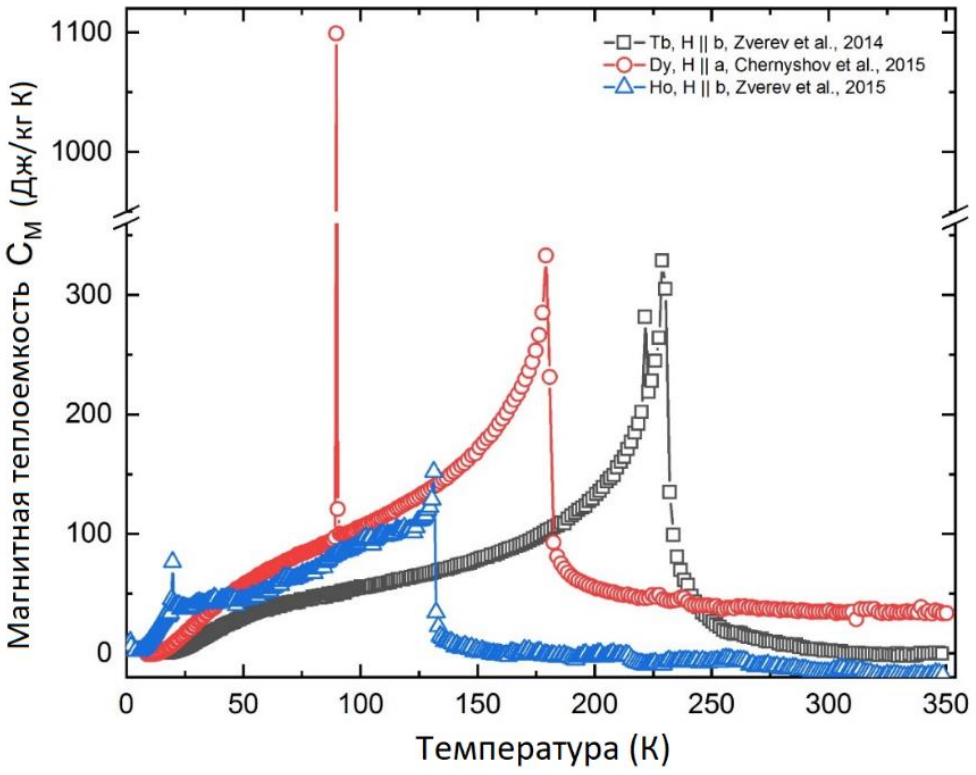


Рисунок 32. Температурные зависимости магнитной части теплоемкости монокристаллических образцов тербия, диспрозия и гольмия

Данная часть теплоемкости является наиболее чувствительной к изменению химического состава изучаемых металлов, особенно, при наличии достаточного количества

магнитных примесей. Из полной теплоемкости по данным работ [19,20,104] был выделен магнитный вклад в теплоемкость $C_M(T,H)$ с использованием следующей процедуры. В нашей модели решеточная и электронная теплоемкости не зависят от величины магнитного поля, и их значения считаются одинаковыми для всех редкоземельных металлов, включая парамагнитные лантан и лютеций. Таким образом, значения теплоемкости для La и Lu (в теплоемкости этих металлов нет магнитного вклада), были получены экспериментально. Сумма электронной и решеточной теплоемкостей гадолиния вычисляется согласно пропорциональному распределению экспериментальных значений теплоемкостей La и Lu в соответствии с соотношением $C_L(Gd) + C_{el}(Gd) = 0.5C_p(La) + 0.5C_p(Lu)$, где C_p - экспериментальные значения теплоемкости немагнитных РЗМ. Коэффициенты соответствуют тому факту, что гадолиний находится ровно в середине ряда РЗМ. Так, например, для тербия данное эмпирическое правило модифицируется к виду $C_L(Tb) + C_{el}(Tb) = 6/14C_p(La) + 8/14(Lu)$, и так далее. Затем рассчитанный вклад вычитался из экспериментальных значений полной теплоемкости.

Магнитная теплоемкость в настоящей работе анализируется в рамках теории возникновения энергетической щели Δ в спектрах спиновых волн, существующей в ферромагнитных материалах с кристаллической решеткой типа ГПУ и магнитной анизотропией между вертикальной осью структуры ГПУ и базисной плоскостью [390]. Энергетическая щель – минимум энергии, необходимой для возбуждения спиновой волны (в случае РЗМ, спиральной АФМ структуры); ее появление обусловлено необходимостью совершения работы против сил магнитной анизотропии (между базисной плоскостью и вертикальной осью) для поворота спина при переходе от одной плоскости кристалла к другой в рамках формирования длиннопериодической (как правило, спиральной) структуры в РЗМ, поэтому $\Delta \sim \sqrt{K_2 K_6}$. Основываясь на этой теории, в работах [391,392] было получено общее соотношение для магнитной части теплоемкости в области низких температур: $C_M = AT^{3/2}exp(-\Delta/k_BT)$. Оно было экспериментально проверено для всех тяжелых РЗМ в работе 1966 г. [264], при этом сами авторы указывают, что «наилучшие из *подогнанных* выражений оказываются часто сомнительными, и требуется выполнить большую работу, прежде чем уверенно считать, что результаты наблюдения и интерпретация магнитных вкладов сделаны точно». Такая работа была позднее выполнена только для монокристаллического тербия [393] путем анализа различных экспериментальных данных о магнитной теплоемкости при низких температурах, доступных в то время. Важно отметить, что авторы работы [393] указывают на то, что именно наличие примесей (в доступных на тот момент образцах РЗМ) исключает точное

определение различных вкладов в теплоемкость, что влечет за собой неверное определение параметров, в частности, величины энергетической щели.

В связи с этим в настоящей работе была проведена аппроксимация экспоненциальной зависимостью всех доступных на сегодняшний день данных магнитной теплоемкости монокристаллического диспрозия в области низких температур (*Рисунок 33*), в том числе, полученных на высокочистом монокристалле [18,104], а также проанализированы вклады в магнитную теплоемкость гольмия и тербия.

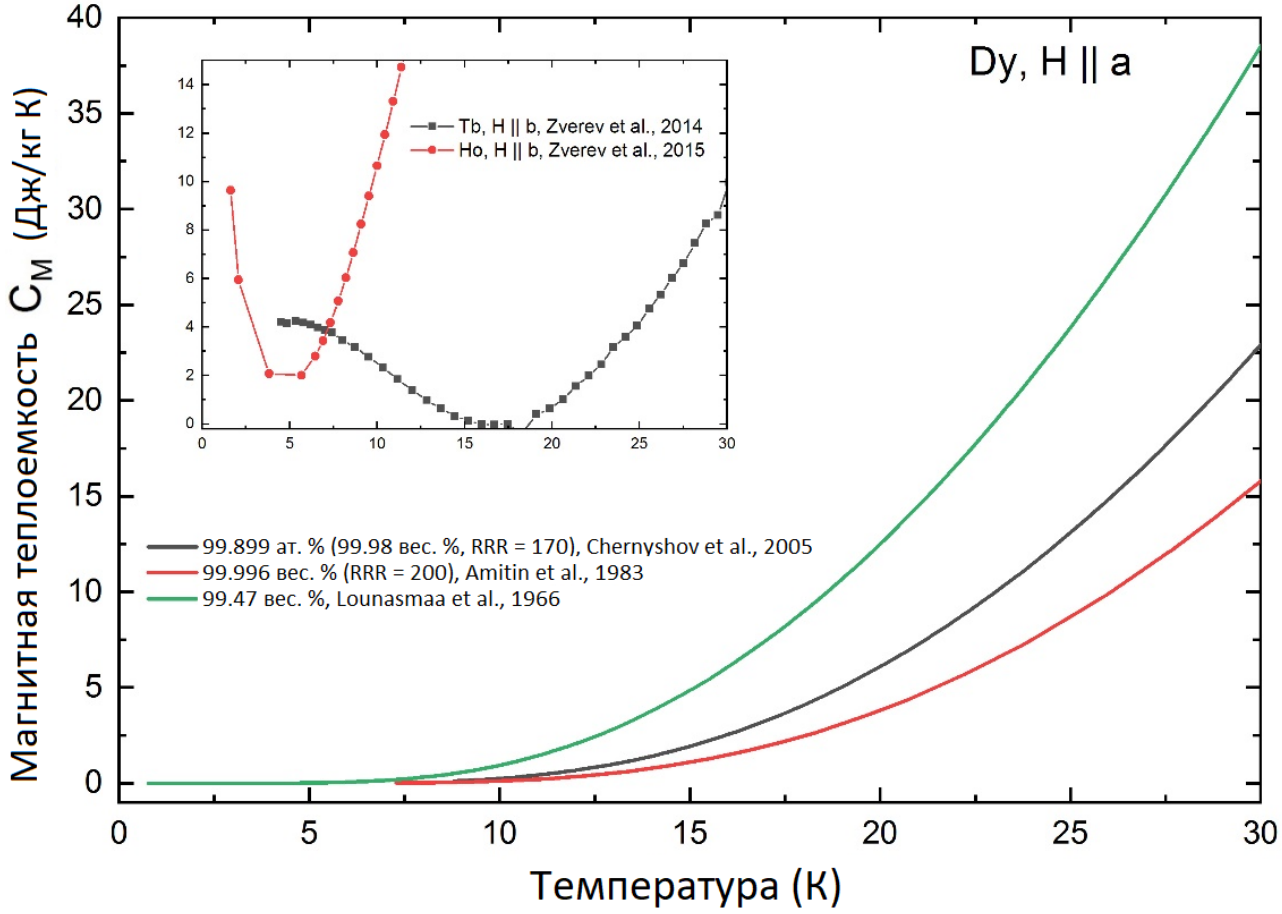


Рисунок 33. Аппроксимация экспоненциальной зависимостью данных магнитной теплоемкости диспрозия в области низких температур. Экспериментальные данные взяты из работ [104,264,357]

Аппроксимация данных позволила определить значения энергетической щели для образцов диспрозия различной чистоты (*Таблица 5*).

Таблица 5. Вид наблюдаемой температурной зависимости магнитной части теплоемкости образцов диспрозия различной химической чистоты

Вид температурной зависимости	Интервал аппроксимации, К	Чистота, вес. %	Энергетическая щель в спектре спиновых волн, К	Содержание кислорода, вес. %	Источник данных
$C_M = 107T^{3/2}exp(-31/T)$	9-20	99.47	31	0.092	[264]
$C_M = 95T^{3/2}exp(-43/T)$	9-30	99.98	43	0.060	[18,104]
$C_M = 80T^{3/2}exp(-49/T)$	7-30	99.996	49	0.010	[357]

Наблюдается обратная зависимость между концентрацией парамагнитной примеси (кислорода) и величиной энергетической щели в спектре спиновых волн. В рассматриваемом температурном диапазоне (только для которого справедлива экспоненциальная аппроксимация магнитной части теплоемкости) оксид диспрозия оказывает существенное влияние на величину магнитокристаллической анизотропии. Величина анизотропии напрямую связана со значением кристаллического поля (через параметры кристаллического поля): дополнительный вклад от оксида составляет ~ kT [264] и, очевидно, он зависит от количества образовавшегося оксида, которое находится в прямой зависимости от концентрации примеси кислорода. По этой же причине полученные данные позволяют сделать косвенный вывод об экспериментально наблюдаемом искажении кристаллической решетки при добавлении примеси (в силу изменения параметров кристаллического поля в зависимости от количества примеси).

Аномалии теплоемкости другого типа, также связанные с присутствием оксида и описанные ранее в литературе, наблюдались в гадолинии [264,350]: теплоемкость вначале убывает до ~ 4 К, чего не наблюдается в диспрозии. Появление аномалий было объяснено в работе [352]: оно связано с присутствием фаз оксида гадолиния, который претерпевает фазовый переход в области сверхнизких температур (около 3 К) и, таким образом, уменьшение теплоемкости оксида влияет на уменьшение общего значения теплоемкости в области сверхнизких температур. При этом такое поведение характерно для образцов гадолиния со значительным содержанием кислорода в качестве примеси (0.2 вес. % [264])

Аналогичное поведение теплоемкости наблюдалось ранее и в поликристаллическом гольмии [394,395] с содержанием кислорода 0.21 вес. %. При этом, согласно вычислениям энтропии, выполненным в работе [395], оксиды гольмия не оказывают влияния на поведение теплоемкости в области низких температур (важно заметить, что образцы, использованные в работах [394,395] были вырезаны из одного куска гольмия). В настоящей работе аналогичное поведение теплоемкости (при температуре ниже 4 К магнитная часть

теплоемкости также убывает) наблюдалось и в монокристаллическом образце, содержание кислорода в котором незначительно – 0.02 ат. % [20]. Такое поведение находится в согласии с литературными данными при T < 4 K (*Таблица 6*).

Таблица 6. Сравнение экспериментальных данных теплоемкости гольмия, полученных в настоящей работе, в низкотемпературной области и данных из работы [394].

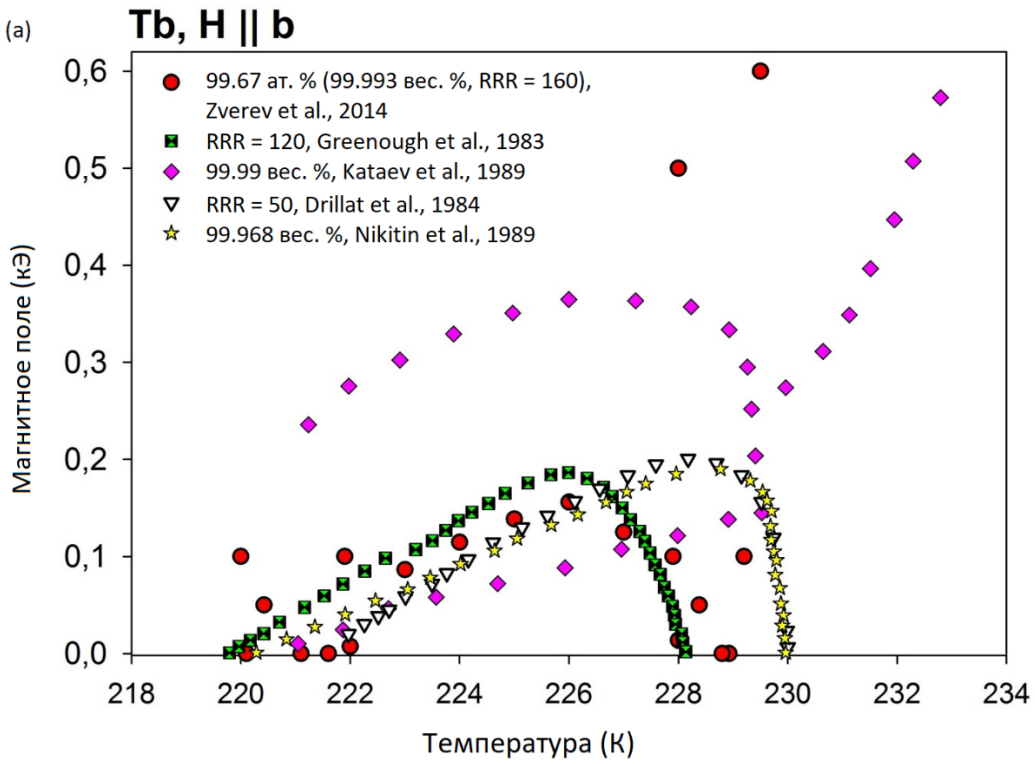
Данные настоящей работы		**Данные из работы** [394] **(Таблица III)**	
T (K)	**C (Дж/моль K)**	**T (K)**	**C (Дж/моль K)**
1.625	1.56309	1.481	1.5809
2.058	0.97329	2.1117	0.915
3.811	0.40637	3.8353	0.460

В работе [394] для теплоемкости гольмия в области низких температур вводится следующая эмпирическая зависимость от температуры: $C_p(\frac{\text{мДж}}{\text{моль}}\text{К}) = 2.26T^3 + 10T + C_{\text{ядер}}$, где $C_{\text{ядер}}$ – ядерная теплоемкость. Расчет ядерной теплоемкости по данным для монокристалла (*Таблица 6*) показывает, что в области температур ниже 2.5 K ядерная теплоемкость составляет 95-99 % от общего значения теплоемкости, и этот вклад резко уменьшается при увеличении температуры (около 50 % при 4 K). Таким образом, уменьшение теплоемкости от стартовой температуры (~1.5-1.6 K) до ~ 5 K в гольмии, вероятно, происходит вследствие большого значения ядерной теплоемкости при температурах ниже 2.5 K. Аналогичная ситуация наблюдается и в монокристаллическом тербии. Влияние примеси в данном случае (в отличие от диспрозия) не наблюдается, как для «грязных», так и для «чистых» образцов.

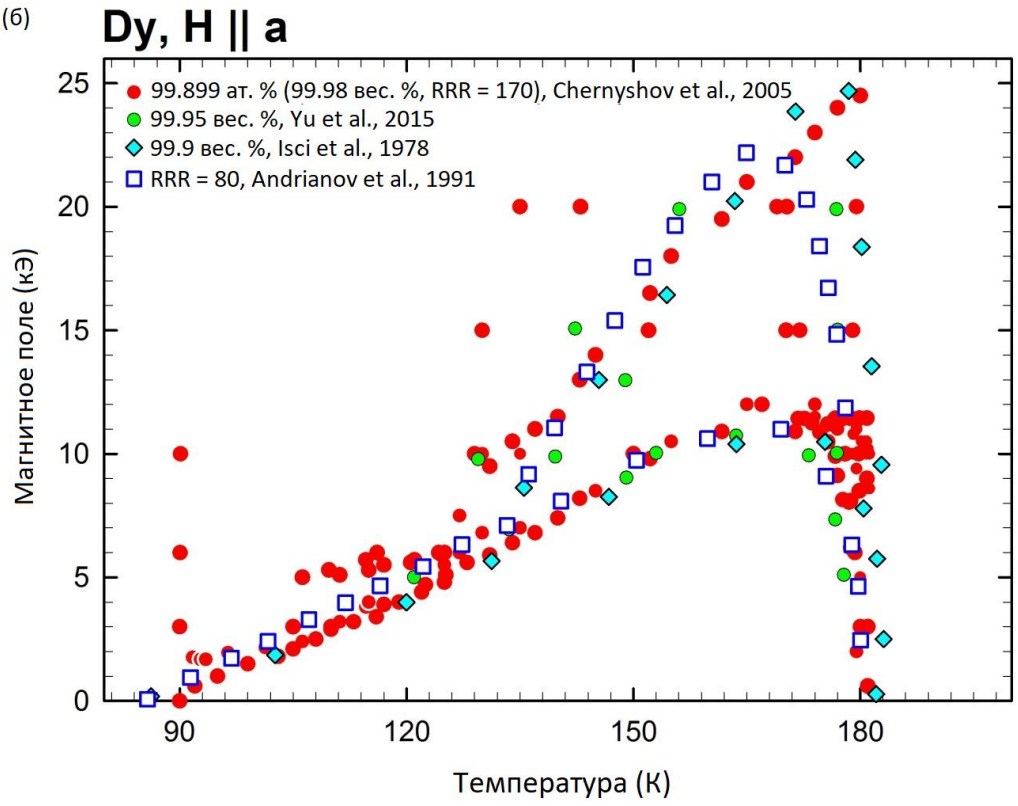
При этом ядерная теплоемкость является чрезвычайно чувствительной к присутствию примесных атомов. По этой причине (учет ядерных взаимодействий) также целесообразно использовать эффект Мессбауэра для изучения влияния примесей [326,327]. Данные исследования были проведены на очень ограниченном наборе РЗМ и примесных центров, фактически в качестве примеси всегда выступало только олово. Возобновление подобных исследований для достижения целей работы весьма целесообразно.

Результаты анализа влияния примесей на магнитотепловые свойств РЗМ суммируются в виде магнитных фазовых диаграмм металлов, построенных как по данным настоящей работы, так и взятых из литературы (*Рисунок 34*).

(а)


Tb, H || b
99.67 ат. % (99.993 вес. %, RRR = 160), Zverev et al., 2014
RRR = 120, Greenough et al., 1983
99.99 вес. %, Kataev et al., 1989
RRR = 50, Drillat et al., 1984
99.968 вес. %, Nikitin et al., 1989
Магнитное поле (кЭ)
Температура (К)
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
218
220
222
224
226
228
230
232
234

(б)


Dy, H || a
99.899 ат. % (99.98 вес. %, RRR = 170), Chernyshov et al., 2005
99.95 вес. %, Yu et al., 2015
99.9 вес. %, Isci et al., 1978
RRR = 80, Andrianov et al., 1991
Магнитное поле (кЭ)
Температура (К)
0
5
10
15
20
25
90
120
150
180

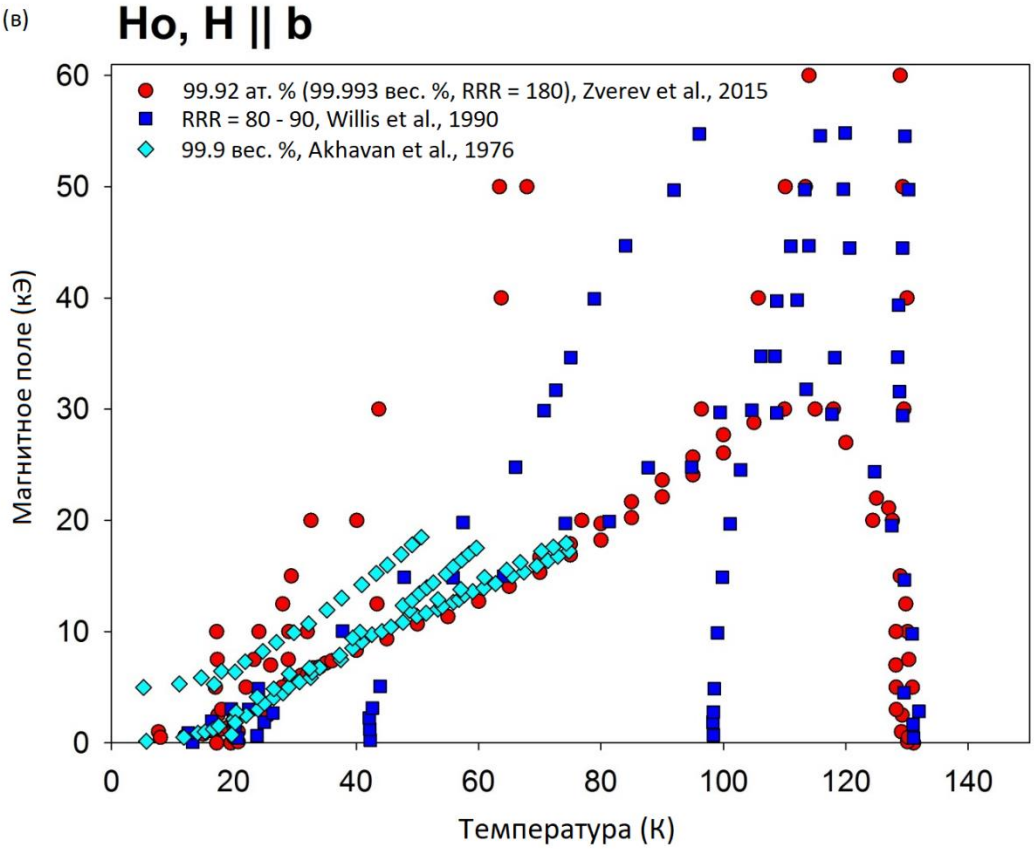


Рисунок 34. Сравнение магнитных фазовых диаграмм монокристаллов (а) тербия [19,396–399], (б) диспрозия [104,269,273.299] и (в) гольмия [20,282,400] в зависимости от химической чистоты образцов.

Можно отметить смещение температур фазовых переходов в область более низких температур для «грязных» образцов (в случае преобладания магнитных примесей), что облегчает формирование магнитного упорядочения с большим значением момента (например, ФМ) в области низких полей. Вместе с тем наблюдается увеличение значения критических полей фазового перехода (в случае преобладания немагнитных примесей), что затрудняет или расширяет область фазовой трансформации между антиферромагнитными (АФМ) и метастабильными магнитными структурами (веер, веер со структурой геликоида). Примесь препятствует образованию «классической» АФМ спирали, искажая и даже разрушая ее. Таким образом, эволюция фазового перехода в «грязных» образцах изменяется. Примесь в данном случае является точкой пиннинга, и, соответственно, большее значение внешнего магнитного поля необходимо для изменения начального состояния. В целом, в более «чистых» образцах наблюдается большее многообразие спиновых структур по сравнению с «грязными» образцами.

В зависимости от их химической чистоты также наблюдаются аллотропные модификации РЗМ [401,402], при этом в работе [27] подчеркивается, что новые фазы могут формироваться исключительно за счет влияния примесей, фактически являясь «откликом» на внешнее магнитное поле со стороны атома примеси или их соединений, а не самого изучаемого материала [403,404].

Другим типом дефектов, которые влияют на свойства тяжелых РЗМ, является появление дислокаций, связанных с деформацией образцов. Известно, что при своем движении в кристаллической решетке дислокация преодолевает различного рода энергетические барьеры. Торможение осуществляют либо элементарные возбуждения в объеме кристалла (например, фононы), либо потенциальный рельеф самой решетки – барьеры Пайерлса-Набарро [405–408]. К аналогичному эффекту может приводить и наличие других дефектов решетки – например, вакансий, примесных и межузельных атомов. Строгая оценка относительного влияния потенциального рельефа решетки и силовых полей точечных дефектов на подвижность дислокаций в различных кристаллических структурах в настоящее время отсутствует. Для детального изучения требуется проведение экспериментов на сжатие/растяжение одних и тех же высокочистых образцов РЗМ.

Проведенный в настоящей работе анализ влияния примесей на свойства тяжелых РЗМ, несомненно, требует уточнения, хотя и закладывает возможные траектории будущих исследований. При этом впервые проанализирован весь массив экспериментальных данных на монокристаллических образцах тербия, диспрозия и гольмия, в которых есть хотя бы малейшее указание на степень химической чистоты используемых материалов. В большинстве работ, посвященных тяжелым РЗМ, данная информация отсутствует. Именно поэтому в настоящей работе сравниваются результаты, полученные на образцах с различной степенью химической чистоты, времени и методов изготовления, свойства которых были измерены на различном экспериментальном оборудовании. Данные обстоятельства, несомненно, также влияют на разницу в свойствах. Для точного количественного анализа влияния химических примесей на свойства тяжелых РЗМ необходим унифицированный подход, в рамках которого важно сравнивать свойства как высокочистых, так и искусственно легированных примесными атомами образцов, вырезанных из одного и того же монокристалла. При этом, очевидно, что измерения тех или иных свойств должны осуществляться дважды или трижды в одинаковых экспериментальных условиях. Улучшение чистоты металлов должно позволить в будущем проводить более точные эксперименты, при этом будущие работы, по всей вероятности,

внесут меньший вклад в знания человечества об РЗМ и понимание их свойств, чем работы последних 80 лет.

Основные результаты Главы 2:

Проведено комплексное теоретико-экспериментальное рассмотрение магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов с уточнением их магнитных фазовых диаграмм.

В рамках модели среднего поля выявлен ряд общих закономерностей магнитного упорядочения в тяжелых РЗМ: в низких полях гексагональная анизотропия ориентирует спины в ферромагнитной структуре; при незначительном повышении поля образуется устойчивая антиферромагнитная геликоидальная фаза, существующая до температуры Нееля. При дальнейшем увеличении магнитного поля образуется или веерная, или сразу ФМ структура. Согласно расчетным данным веерная и ферромагнитная фазы энергетически совпадают (веерная фаза близка к насыщению), для анализа необходимо привлечение экспериментальных данных. При этом веер с геликоидальной структурой, наоборот, лучше определяется по расчетным данным, так как в этом магнитном состоянии большинство моментов ведут себя в соответствии с моделью деформированного геликоида, что трудно определить по экспериментальным результатам. Учет в модели анизотропии в базисной плоскости и магнитоупругих эффектов приводит к модификации спирали, образованию «пучков» спинов (фазы типа спин-слип) вблизи определенных направлений. Число разновидностей подобных конфигураций спинов может быть чрезвычайно большим.

В работе впервые в совокупности анализируются последние опубликованные к настоящему времени экспериментальные магнитные фазовые диаграммы металлов от гадолиния до тулия, четыре из которых получены автором. Анализ закономерностей магнитного упорядочения подтверждает предположения разработанной теоретической модели.

Показано, что для всех элементов должна существовать теоретическая точка (точка сосуществования трех магнитных фаз), экспериментальное обнаружение которой остается за рамками настоящей работы и требует отдельного изучения. При этом теоретическое значение трикритической температуры монотонно убывает от тербия до тулия. Впервые показана линейная зависимость температуры Нееля высокочистых объемных тяжелых РЗМ от функции де Жана $G^{2/3}$. Во всех тяжелых редкоземельных металлах наблюдается общая, спровоцированная внешним магнитным полем, немонотонная реакция максимума магнитной теплоемкости с минимумом зависимости смещения температуры максимума при некоторой величине критического поля, различной для каждого элемента.

Наличие примесей химических элементов в тяжелых РЗМ затрудняет перестройку магнитной структуры, что приводит к понижению температур магнитных фазовых переходов и увеличению значений критических полей. Влияние примесей объясняет наличие локальных спиновых дефектов (структуры типа спинового проскальзывания) и многообразие магнитных «аллотропных» модификаций тяжелых РЗМ. За счет примесей плотность состояний на уровне Ферми становится ненулевой.

Проведенные исследования закладывают основу универсального подхода к рассмотрению свойств целого класса магнитных материалов – тяжелых редкоземельных металлов. При этом наука о редкоземельном магнетизме все еще стоит на пороге понимания того, как взаимодействие различных групп электронов приводит к многообразным магнитным структурам и наблюдаемым спектрам возбуждений. Цель создания полноценной микроскопический теории магнетизма лантаноидов – в достижении максимально возможного понимания магнитных структур, магнитных свойств, выраженных в терминах электронных структур *f*- и *s*-электронов, а также их взаимодействий друг с другом и кристаллической решеткой.

Как следует из изложенного, РЗМ претерпевают многочисленные фазовые переходы как первого, так и второго рода. В настоящей главе рассмотрены особенности магнитотепловых свойств металлов, в основном, вблизи температуры Нееля (при фазовом переходе второго рода). Переходы первого рода (температура Кюри) в РЗМ (за исключением гадолиния и тербия) происходят в области низких температур (требуется охлаждение ниже температуры жидкого азота), поэтому изучение аномалий магнитотепловых свойств вблизи температуры Кюри экспериментально затруднительно, а зачастую невозможно. Вместе с тем, особенности поведения намагниченности, МКЭ и других магнитотепловых свойств при фазовых переходах первого рода отличаются от соответствующих зависимостей в области ФП второго рода, поэтому для их изучения был выбран «модельный» сплав железо-родий с одним-единственным фазовым переходом первого рода, который происходит в области околокомнатных температур. Более того, в данном сплаве дополнительно наблюдается гигантская величина МКЭ. Исследованию данного сплава посвящена Глава 3 настоящей работы.

Глава 3: Магнитные и магнитотепловые свойства бинарных сплавов железо-родий: механизмы фазового перехода АФМ-ФМ и влияние стехиометрического состава и температурной обработки

Общие представление о сплавах семейства FeRh: обзор литературы

Внимание ученых к сплавам семейства FeRh обусловлено, в основном, двумя причинами: во-первых, окончательно не объяснена природа магнитного фазового перехода первого рода АФМ-ФМ, во-вторых, сплавы на основе FeRh являются перспективными с точки зрения практического применения в силу того, что в них наблюдается гигантская величина МКЭ. Фазовый переход в сплавах на основе железо-родий, в том числе, легированных другими металлами, происходит в области температур, близких к комнатным (+7 ÷ +60°C). Именно возможность их использования в этой «удобной» области температур (нет необходимости получения сверхнизких температур или сильного нагрева) обуславливает их возможность их применения в технологии магнитной записи [409]. Основным недостатком, некоторым образом ограничивающим применение материала, является высокая рыночная стоимость родия. В то же время вопрос стоимости не играет большой роли в высокотехнологичной медицине, где сплавы железо-родий могут применяться в технологии контролируемого высвобождения лекарств из имплантируемых устройств [72,410–412]). В последние годы интерес научного сообщества к сплавам на основе FeRh существенно вырос [413–419]. Последней на сегодняшний день работой, в которой систематизированы все имеющиеся к настоящему моменту сведения о сплавах на основе железо-родий, является обзорная работа с участием автора [A55].

В системе FeRh присутствуют следующие равновесные фазы, показанные на фазовой диаграмме (*Рисунок 35*) [420]:

- жидкая фаза (область L на фазовой диаграмме), которая сохраняется при температурах выше 1550°C;

- ПМ фаза с ГЦК решеткой (область гамма на фазовой диаграмме);

- высокотемпературная ПМ фаза с ОЦК решеткой (область δ на фазовой диаграмме), которая стабильна в узком диапазоне содержания Rh (до 3 ат.%) в области температур 1394–1538°C;

- низкотемпературная ФМ фаза с ОЦК решеткой (область α на фазовой диаграмме);

- химически упорядоченная ФМ фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl (область α’ на фазовой диаграмме);

- химически упорядоченная АФМ фаза с кристаллической структурой B2 типа CsCl, которая образуется из фазы α’ при фазовом переходе ФМ–АФМ при охлаждении (область α” на фазовой диаграмме).

Следует отметить, что в настоящей работе фаза α’ обозначается как ФМ фаза, фаза α” – как АФМ фаза.

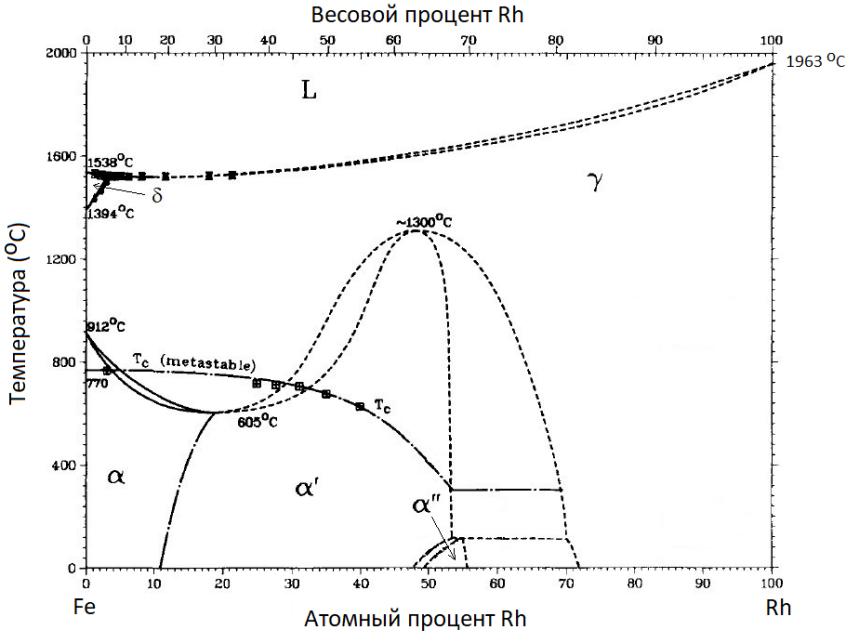


Рисунок 35. Фазовая диаграмма системы Fe–Rh [420].

В работах [421,422] впервые экспериментально показан фазовый переход первого рода АФМ-ФМ в сплаве $Fe_{50}Rh_{50}$. Этот переход происходит при температуре $T_{пер}$~320 K и сопровождается увеличением объема примерно на 1% [122,423,424]. В работе [425] на основе расчетов из первых принципов получено увеличение объема ячейки на 2.4 %. Фазовый переход проявляет температурный гистерезис и температурную область сосуществования фаз АФМ и ФМ [426]. Рентгенографические исследования показали, что переход АФМ—ФМ является изоструктурным [427]. Сплав $Fe_{50}Rh_{50}$ имеет кристаллическую структуру типа CsCl [422,427]: каждый атом Rh расположен в центре куба, на восьми вершинах которого находятся атомы Fe. Из нейтронографических исследований и Мессбауэровской спектроскопии известно, что в ФМ фазе наблюдается коллинеарное упорядочение магнитных моментов атомов Fe (3.2 μ_B/атом) и Rh (0.9 μ_B/атом) [428,429]. При более низкой температуре (ниже 320 K) наблюдается АФМ структура, в которой атомы Fe образуют две магнитные подрешетки с противоположными направлениями магнитных моментов [430]. Магнитные моменты атомов Fe в АФМ фазе составляют 3.3 μ_B [431], атомы Rh имеют нулевые значения магнитного момента [432,433].

При температуре Кюри T_C = 675 К сплавы FeRh испытывают фазовый переход второго рода в парамагнитную (ПМ) фазу.

В области фазового перехода первого рода сплавы $Fe_{1-x}Rh_x$ ($0.46 < x < 0.52$) проявляют различные функциональные свойства, такие как гигантская магнитострикция (величина объемной магнитострикции $\omega = 8.2\times10^{-3}$) [113], гигантское магнитосопротивление $\Delta R/R \sim 50\%$ [114].

Первые результаты, связанные с изучением изменения магнитной части энтропии при фазовом переходе первого рода в сплаве FeRh, а также в сплавах FeRh, допированных Pd, Pt и Ir, выполнены в работах [115,423]. Был отмечен большой вклад изменения магнитной части энтропии (около 10 Дж/К кг) в изменение полной энтропии (около 14 Дж/К кг) при переходе. Первые прямые измерения МКЭ в этих материалах были выполнены на Физическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова [45,46,434,435] на образцах сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Образцы, полученные в индукционной печи, отжигали в вакууме в течение 72 часов при температуре 1300 К. После отжига образцы закаливали от температуры 1300 К до 278 К. Затем прямым методом измеряли индуцированный полем МКЭ. В отожженных образцах адиабатическое изменение температуры в поле 1.95 Тл составило 3.8 К, в закалённом образце – 12.9 К. При дальнейших исследованиях были также зарегистрированы значительные величины изменения магнитной части энтропии (13-20 Дж/кг$^{-1}$ К$^{-1}$) и адиабатического изменения температуры (7÷12.9 К) во внешнем магнитном поле 2 Тл, в том числе в работах с участием автора [46,А53,76,436]. При этом FeRh до настоящего времени удерживает рекорд измеренного экспериментального значения адиабатического изменения температуры по сравнению с любым другим магнитокалорическим материалом [А55,437].

На сегодняшний день известно небольшое число материалов, испытывающих температурный фазовый переход АФМ–ФМ, из которых только в химически упорядоченном FeRh он происходит при температуре, близкой к комнатной [438], что делает материалы на основе сплавов FeRh перспективными для использования в магнитном охлаждении. Впервые данная идея была закреплена в авторском свидетельстве [439]. Суть изобретения состояла в том, что рабочее тело магнитной холодильной машины было выполнено из закаленного сплава следующих составов: $Fe_{32-38}Rh_{68-62.}$ Применение таких составов позволило увеличить значение МКЭ в области комнатных температур. Организация циклов работы магнитного холодильника на основе фазового перехода первого рода АФМ–ФМ обсуждается в работах [440,441]. Однако высокая стоимость родия предполагает поиск других применений сплава FeRh в других областях, где стоимость не

столь важна. Одним из хороших примеров являются медицинские приложения [410,442]. Данным применениям частично посвящена Глава 5 настоящей работы.

Значительные магнитотепловые свойства в сплавах семейства железо-родий наблюдаются вблизи фазового перехода первого рода АМФ-ФМ. Установление причины перехода – одна из основных задач при изучении этих сплавов. Киттель предположил, что увеличение параметра кристаллической решетки при переходе АФМ-ФМ связано с инверсией знака обменной энергии при определенном значении этого параметра [343]. Модель Киттеля предполагает строгую зависимость обменного интеграла от параметра решетки и, соответственно, теплового расширения и давления, при этом данная модель не могла объяснить сильное изменение энтропии при переходе в FeRh. В теории, предложенной в работе [443], предполагается, что обменный интеграл не имеет строгой зависимости от параметра решетки и остается постоянным вплоть до температуры Кюри. Авторы отмечают, что данная модель позволяет получить значение изменения энтропии, а также изменение критического поля с температурой.

Вместе с тем расчеты, основанные на первых принципах, показывают наличие существенных изменений, происходящих в электронной структуре при переходе [444–451]. Феноменологическое объяснение АФМ–ФМ перехода в сплавах FeRh с точки зрения увеличения плотности состояний в результате гигантского объемного расширения представлено в работе [452]. Авторы пересмотрели соотношение между плотностью состояний на уровне Ферми и знаком косвенного взаимодействия. В результате показано, что ФМ состоянию соответствует высокая плотность состояний на уровне Ферми. Расчеты подтверждаются экспериментальными исследованиями [415,417,453,454]. Более того, в работах [124,455,456] высказываются предположения о том, что причиной резкого АФМ–ФМ перехода является изменение электронной части энтропии, которое происходит вследствие изменения плотности состояний на поверхности Ферми из-за изменений в зонной структуре при переходе. Аналитическое выражение для изменения энтропии при переходе, полученное в работе [457] для коррелированных металлических ферромагнетиков, показывает сильную зависимость от электронной структуры. Такие эффекты, как гигантское магнитосопротивление, изменение электронной части теплоемкости при переходе АФМ–ФМ, связаны с особенностями зонной структуры сплава, поэтому исследование электронных свойств сплавов FeRh важно для выяснения физики магнитного перехода. В работе [458] методом Корринги–Кона–Ростокера рассчитаны зонная структура и плотность состояний. Зонный спектр FeRh состоит из двух гибридизированных систем *d*-зон. Нижняя система d-зон заполнена полностью, в то время

как более высокие d-зоны атомов заполнены чуть более, чем наполовину. Несмотря на сильную гибридизацию между d-состояниями Fe и Rh, более низкая система d-зон состоит в основном из состояний электронов Rh, в то время как более высокие d-зоны связаны с локализованными состояниями Fe.

Вместе с тем, в работе [430] на основе теоретических рассмотрений из первых принципов делается вывод о том, что причиной перехода в FeRh является существование двух магнитных состояний атомов Rh, связанных с конкурирующими ферромагнитным Fe–Rh и антиферромагнитным Fe–Fe обменными взаимодействиями. Согласно модели Бина-Родбелла [341,342] величина обмена зависит от межатомных расстояний, что может создавать условия для возникновения фазового перехода первого рода. В работе [459] на основе разработанной модели зонной структуры АФМ $Fe_{50}Rh_{50}$ изучено влияние замещающих примесей на электронные и магнитные свойства. Установлено, что примеси Fe, замещающие Rh, приводят к возмущениям, распространяющимся по крайней мере на ближайших соседей примеси. Магнитный момент атома железа увеличивается при этом до 3.5 μ_B. Такое замещение приводит к зарождению ФМ областей в АФМ матрице, и может быть движущей силой перехода АФМ–ФМ в сплавах FeRh. Замещение атомов Fe примесями Rh приводит к менее выраженному и более локализованному эффекту. Влияние изолированных примесей Fe на электронную структуру и магнитные свойства кубической АФМ ячейки FeRh исследовано также в работе [460]. Предложен возможный механизм перехода от АФМ в ФМ состояние, вызванный увеличением концентрации Fe.

Теоретические рассмотрения магнитных свойств из первых принципов [448] показывают, что очень слабые изменения стехиометрического состава FeRh оказывают сильное влияние на фазовый переход. В частности, рассматривалось наличие небольшой доли (до 2 процентов) замещений атомов Rh атомами Fe в сплаве и атомов железа атомами родия, которое наблюдается в реальных материалах. Переход в FeRh проявляется в результате тонкого баланса конкурирующих электронных взаимодействий, которые нарушаются при малейших изменениях в составе. Например, авторы отмечают, что замещение всего 2% атомов Rh атомами Fe приводит к изменению температуры перехода на 200 К. В работе также приведены результаты расчетов изотермического изменения энтропии $|\Delta S|$ = 21.1 Дж/К кг в поле 2 Тл при переходе АФМ–ФМ и отмечен большой электронный вклад около 40% в эту величину.

В ряде работ [413,461–466] переход АФМ–ФМ в сплавах железо-родий индуцируется резким пикосекундным нагревом фемтосекундным лазерным импульсом. Сверхбыстрые измерения показывают, каким образом атомы в сплаве FeRh

взаимодействуют в течение времени, сравнимого с характерными временами обменного взаимодействия (10–100 фс) [467]. В результате исследований получено, что магнитный переход АФМ–ФМ в пленке FeRh происходит значительно быстрее, чем структурный. Таким образом, авторами делается важное заключение о том, что изменение магнитных свойств при фазовом переходе в FeRh не связано с изменением постоянной решетки. Полученные результаты могут свидетельствовать о прямой передаче энергии от спиновых возбуждений к спиновым и орбитальным моментам электронной системы при фазовом переходе. Следовательно, фазовый переход АФМ–ФМ может быть обусловлен электронной подсистемой [464]. Однако, в работе [413] сделано заключение о том, что магнитный и структурный переходы идут одновременно. Таким образом, даже проведение сверхбыстрых измерений с применением фемтосекундных лазеров не дает определенного ответа о причинах, вызывающих фазовый переход в сплавах FeRh.

Таким образом, в литературе существует несколько конкурирующих объяснений взаимосвязи изменений в кристаллографической, электронной и магнитной структурах сплавов FeRh. Одновременное исследование изменений в магнитной и кристаллической подсистемах является технически сложной задачей, что приводит к возникновению противоречивых данных о механизмах, вызывающих фазовый переход в FeRh. В одних работах предполагается, что структурные изменения приводят к изменениям в магнитной системе [416,465], в других работах отмечено, что изменения в магнитной структуре происходят по времени до изменений в кристаллической решетке [430,446,461,462,468].

Теоретическая модель

В настоящей работе предложена теоретическая модель, которая объясняет механизм фазового перехода первого рода АФМ-ФМ в сплавах железо-родий. В основе рассмотрения – обменно-стрикционная модель (ОСМ) Бина-Родбелла [341], согласно которой причиной фазового перехода первого рода является сильное изменение обменных взаимодействий и упругой энергии при изменении параметра кристаллической решетки.

Благодаря большим значениям магнитострикционных эффектов, а также зависимости температур Нееля (фазового перехода АФМ-ФМ) и Кюри от давления в сплавах FeRh [115,122], в настоящей работе удалось разработать ОСМ ферромагнетика (на примере сплава железо-родий) с учетом параметров экспериментальной зависимости температуры Кюри от объема кристаллической ячейки [469–472]. При разработке модели частично использовались ранее полученные теоретические результаты [473–475].

В модели рассматривается эквиатомный сплав $Fe_{50}Rh_{50}$, также предполагается, что магнитный момент атомов родия в АФМ фазе равен нулю, что находится в согласии с

большинством экспериментальных данных [432,433,476] и теоретических расчетов [451,477], поэтому магнитный порядок АФМ фазы формируется атомами железа.

Свободная энергия АФМ фазы может быть записана в виде:

$$F = \frac{1}{2}n\mathcal{J}_{11}s^2\sigma_1^2 + \frac{1}{2}n\mathcal{J}_{22}s^2\sigma_2^2 + n\mathcal{J}_{12}\sigma_1\sigma_2(e_1 \cdot e_2)s^2 - nkT(ln\,Z(y_1) + ln\,Z(y_2)) + \frac{1}{2}B\omega^2 + P\omega + NkT\left(ln\left(1 - e^{-\Theta/T}\right) - D\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right) \quad (36)$$

В уравнении (*36*) первые четыре члена являются вкладами магнитных (обменных) взаимодействий в приближении молекулярного поля [473,478], члены 5 и 6 – вкладами объемных упругих деформаций при наличии всестороннего сжатия [473,474]. Последний член – фононный вклад в приближении Дебая-Грюнайзена. Кроме того, этот член учитывает тепловое расширение решетки через зависимость температуры Дебая от объема [474]. В модели предполагается, что только обменный интеграл между подрешетками $\mathcal{J}_{12}$ зависит от объема.

Также в уравнении (*36*):

$$y_1 = \left(\frac{s}{kT}\right)[2\mu_B(e_1 \cdot H) + \mathcal{J}_{11}s\sigma_1 + \mathcal{J}_{12}(e_1 \cdot e_2)s\sigma_2],$$

$$y_2 = \left(\frac{s}{kT}\right)[2\mu_B(e_2 \cdot H) + \mathcal{J}_{22}s\sigma_2 + \mathcal{J}_{12}(e_1 \cdot e_2)s\sigma_1],$$

$$Z(y) = \frac{sin\,h[(1+(2s)^{-1})y]}{sin\,h[((2s)^{-1})y]},\ \mathcal{J}_{11} = \mathcal{J}_{22} = \mathcal{J}_{11}^0,\ \mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{12}^0 + \gamma\omega,\ \Theta = \Theta_0 - \Gamma\omega,\ \omega = \frac{\Delta V}{V},$$

где y_1, y_2 – отношение энергии магнитного момента атома типа 1 или 2 (железа и родия, соответственно) в эффективном (молекулярном) поле от окружающих атомов, воздействующем на этот атом, к тепловой энергии, *kT*, *s* – спин магнитного иона, *H* – внешнее магнитное поле, *e* – единичные векторы направления намагниченности подрешеток антиферромагнетика, σ_1 и σ_2 – приведенная намагниченность подрешеток антиферромагнетика, $\mathcal{J}_{11} > 0$ и $\mathcal{J}_{12} < 0$ – внутриподрешеточный и межподрешеточный обменные интегралы антиферромагнетика, соответственно, Θ – температура Дебая, *B* – модуль всестороннего сжатия, *P* – давление, γ (гамма) и Γ – константы магнитоупругого взаимодействия и Грюнайзена, соответственно, ω – относительное изменение объема *V*, *D (Θ / T)* – функция Дебая, *n* – число атомов на единицу объема в одной подрешетке антиферромагнетика (половина атомов железа на единицу объема сплава FeRh), *N* – общее число атомов в единице объема сплава (*N = 4n*).

Из условия минимума свободной энергии (которой соответствует положение устойчивого равновесия системы) согласно соотношению (*36*) можно получить уравнения равновесного состояния для намагниченности и относительного изменения объема ω. Если H = 0, $(e_1 \cdot e_2) = -1$, $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$, $y_1 = y_2 = y$, эти уравнения имеют следующий вид:

$$\sigma = B_s(y) \tag{37}$$

$$\omega_{AF} = -ns^2\sigma^2\gamma B^{-1} + 3\frac{NkT}{\Theta}\Gamma D\left(\frac{\Theta}{T}\right)B^{-1} - PB^{-1}, \tag{38}$$

где $B_s(y)$ – функция Бриллюэна для спина s, N – общее число атомов на единицу объема сплава.

Таким образом, полная намагниченность подрешеток $M_1 = -M_2 = 2\mu_B s\sigma n$, $y = \left[\frac{3kT_N^0 s\sigma}{s+1} - s^2\sigma\gamma\omega\right]/kT$, где $T_N^0 = s(s+1)(\mathcal{J}_{11}^0 - \mathcal{J}_{12}^0)/3k$ – температура Нееля без учета магнитоупругого взаимодействия.

Первый член в уравнении (*38*) (при гамма > 0) – отрицательная спонтанная объемная магнитострикция. Второй член – тепловое расширение. Нулевое значение ω соответствует парамагнитной фазе (σ = 0) при $T = 0$ и $P = 0$.

Из условия минимума свободной энергии с учетом уравнений (*37*) - (*38*) можно получить следующие соотношения для магнитной части энтропии в АФМ фазе:

$$\mathrm{S_{АФМ}} = \frac{1}{2}\mathrm{Nk}(\ln \mathrm{Z(y)} - \sigma y), \tag{39}$$

и энтропии решетки (фононов):

$$\mathrm{S_ф} = -\mathrm{Nk}(3\ln(1 - \mathrm{e}^{-\frac{\Theta}{\mathrm{T}}}) - 4\mathrm{D}), \tag{40}$$

В настоящей работе для расчета магнитных свойств сплава FeRh используются уравнения (*37*) - (*40*).

Для расчета свойства ФМ фазы сплав FeRh рассматривается в виде двух подрешеток атомов: Rh с приведенной намагниченностью σ_{Rh} и Fe с приведенной намагниченностью σ_{Fe} с магнитными моментами Fe (спин $s_{Fe} = 3/2$) и Rh (спин $s_{Rh} = 1/2$).

Свободная энергия ФМ фазы имеет вид:

$$\begin{aligned}\mathrm{F} = \frac{1}{2}\mathrm{N_1}\mathcal{J}_{11}^{\mathrm{f}}\mathrm{s_{Rh}^2}\sigma_{\mathrm{Rh}}^2 + \frac{1}{2}\mathrm{N_2}\mathcal{J}_{22}^{\mathrm{f}}\mathrm{s_{Fe}^2}\sigma_{\mathrm{Fe}}^2 + \mathrm{N_1}\mathcal{J}_{12}^{\mathrm{f}}\sigma_{\mathrm{Rh}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\mathrm{s_{Rh}s_{Fe}} - \mathrm{N_1kT}(\ln \mathrm{Z}(y_3) + \\ \ln \mathrm{Z}(y_4)) + \frac{1}{2}\mathrm{B}\omega^2 + \mathrm{P}\omega + \mathrm{NkT}\left(3\ln\left(1 - \mathrm{e}^{-\Theta/\mathrm{T}}\right) - \mathrm{D}\left(\frac{\Theta}{\mathrm{T}}\right)\right) - \mathrm{N_1}g\mu_B\mathrm{s_{Rh}H} - \\ \mathrm{N_2}g\mu_B\mathrm{s_{Fe}H},\end{aligned} \tag{41}$$

где $\mathcal{J}_{11}^{\mathrm{f}} = \mathcal{J}_{110} + \gamma_{11}\omega,\ \mathcal{J}_{22}^{\mathrm{f}} = \mathcal{J}_{220} + \gamma_{22}\omega,\ \mathcal{J}_{12}^{\mathrm{f}} = \mathcal{J}_{120} + \gamma_{12}\omega,\ \Theta = \Theta_0 - \Gamma\omega,\ y_3 = \left(\frac{s_{\mathrm{Fe}}}{kT}\right)\left[g\mu_B H + \mathcal{J}_{11}^{\mathrm{f}} s_{\mathrm{Rh}}\sigma_{\mathrm{Rh}} + \mathcal{J}_{12}^{\mathrm{f}} s_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Fe}}\right],\ y_4 = \left(\frac{s_{\mathrm{Fe}}}{kT}\right)\left[g\mu_B H + \mathcal{J}_{22}^{\mathrm{f}} s_{\mathrm{Fe}}\sigma_{\mathrm{Fe}} + \mathcal{J}_{21}^{\mathrm{f}} s_{\mathrm{Rh}}\sigma_{\mathrm{Rh}}\right],$

$\mathcal{J}_{ij}^{f}$ – обменные интегралы между атомом типа *i* (где *i* = 1 – Fe, *i* = 2 – Rh) и всех атомов типа *j* (где *j* = 1 – это Rh, *j* = 2 – это Fe) в ФМ фазе. N_1 и N_2 – число атомов на единицу объема для подрешеток Rh и Fe, соответственно ($N_1 = N_2 = N/2$). Из условия минимума свободной энергии согласно соотношению (*36*) можно получить уравнения равновесного состояния для намагниченности и относительного изменения объема ω:

$$\sigma_{\mathrm{Rh}} = B_{s_{\mathrm{Rh}}}(y_3), \qquad \sigma_{\mathrm{Fe}} = B_{s_{\mathrm{Fe}}}(y_4), \tag{42}$$

$$\omega_{\Phi\mathrm{M}} = \frac{1}{2}(N_1\gamma_{11}s_{\mathrm{Rh}}^2\sigma_{\mathrm{Rh}}^2 + N_2\gamma_{22}s_{\mathrm{Fe}}^2\sigma_{\mathrm{Fe}}^2 + 2N_1\gamma_{12}\sigma_{\mathrm{Rh}}\sigma_{\mathrm{Fe}}s_{\mathrm{Rh}}s_{\mathrm{Fe}})B^{-1} + 3\frac{NkT}{\Theta}\Gamma D\left(\frac{\Theta}{T}\right)B^{-1} - PB^{-1}, \tag{43}$$

Из равновесного значения термодинамического потенциала с учетом уравнений (*42*),(*43*) можно получить следующее соотношение для магнитной части энтропии в ФМ фазе:

$$S_{\Phi\mathrm{M}} = \frac{1}{2}Nk[(\ln Z(y_3) - \sigma_{\mathrm{Rh}}y_3) + (\ln Z(y_4) - \sigma_{\mathrm{Fe}}y_4)], \tag{44}$$

Энтропия ФМ фазы сплава FeRh также зависит от энтропии решетки, описываемой в уравнении (*40*). Однако численные значения $S_{ФМ}$ из уравнения (*40*) будут отличаться для АФМ и ФМ фаз, так как эти фазы имеют различные зависимости ω (T) и Θ (T).

Расчет магнитотепловых свойств с применением модели

С помощью уравнений (*36*) - (*44*) в настоящей работе проведены численные расчеты следующих свойств сплава FeRh для АФМ и ФМ фаз: зависимости приведенной намагниченности подрешетки атомов железа в АФМ фазе σ (T), зависимости σ_{Rh} (T) и σ_{Fe} (T) для ФМ фазы, температурные зависимости относительного изменения объема ω и магнитной части энтропии, зависимости температуры фазового перехода АФМ-ФМ от давления. В расчетах использованы следующие значения параметров: $a \approx 3\cdot10^{-8}$см, $N = 2/a^3 = 7.4\cdot10^{22}$ см$^{-3}$, $B = 2\cdot10^{12}$ эрг / см^3, $\Theta_0 = 400$ К (температура фазового перехода АФМ-ФМ), Γ = 800 К, s = 3/2, в АФМ фазе: $\mathcal{J}_{11}^{0} = 2.35 \times 10^{-14}$ эрг, $\mathcal{J}_{12}^{0} = -2.98 \times 10^{-14}$ эрг, $\gamma = 1 \times 10^{-12}$ эрг, в ФМ фазе: $\mathcal{J}_{110} = 7 \times 10^{-14}$ эрг, $\mathcal{J}_{220} = 3 \times 10^{-14}$ эрг, $\mathcal{J}_{120} = 10.3 \times 10^{-14}$ эрг, $\gamma_{11} = 1 \times 10^{-12}$ эрг, $\gamma_{12} = 0.4 \times 10^{-12}$ эрг, $\gamma_{22} = 0.1 \times 10^{-12}$ эрг, $B = 2 \times 10^{12}$ дин/см^2 [451,476,477,479]. В качестве температуры фазового перехода АФМ-ФМ в модели выбрано среднее значение (400 К) между экспериментальным (365-385 К [52]) и теоретическим значением. Температура перехода АФМ-ФМ в сплавах железо-родий чрезвычайно

чувствительна к составу сплава и наличию дефектов [53,418]. Значения температуры в реальных сплавах оказываются ниже, чем показывают теоретические расчеты для идеальных составов. В работе [418] теоретически показано, что в идеальной бездефектной структуре эквиатомного, полностью B2-упорядоченного сплава FeRh температура перехода АФМ-ФМ составляет 495 К. Если дополнительно учесть эффект «антисайтовых» дефектов железа, составляющий 2%, значение температуры перехода снижается до 415 К. $\mathcal{J}_{11}^{0}$ и $\mathcal{J}_{12}^{0}$ - обменные интегралы $\mathcal{J}_{11}$ и $\mathcal{J}_{12}$ в АФМ фазе при нулевом значении относительного изменения объема ω. Константа магнитоупругого взаимодействия определяет зависимость обменного интеграла $\mathcal{J}_{12}$ в АФМ фазе от объема. Константы γ_{11}, γ_{12} и γ_{22} определяют зависимость обменных интегралов $\mathcal{J}_{11}^{\mathrm{f}}$, $\mathcal{J}_{12}^{\mathrm{f}}$ и $\mathcal{J}_{22}^{\mathrm{f}}$ от объема, соответственно.

Результат решения уравнений (*37*) и (*42*) показан на *Рисунке 36*.

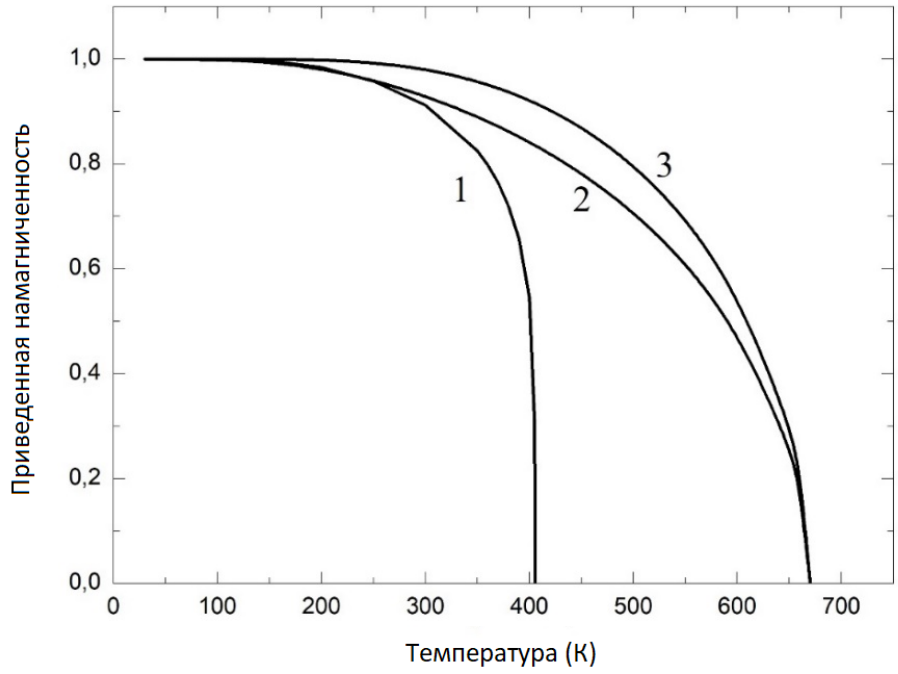


Рисунок 36. Температурная зависимость приведенной намагниченности. 1 – приведенная намагниченность в АФМ фазе σ(T); 2 – приведенная намагниченность подрешетки атомов железа $\sigma_{Fe}(T)$ в ФМ фазе; 3 – приведенная намагниченность подрешетки атомов родия $\sigma_{Rh}(T)$.

Температура фазового перехода АФМ-ФМ была найдена из условия $\sigma\ (T_N) = 0$, ее значение составляет 405 К для эквиатомного сплава FeRh, а T_C – из условия равенства $\sigma_{Rh}\ (T_C) = \sigma_{Fe}\ (T_C) = 0$. Значение оказалось равным 670 К.

На *Рисунке 37* приведены результаты расчета температурной зависимости намагниченности подрешетки атомов железа в АФМ фазе ($M_1 = -M_2 = 2\mu s_{Fe}\sigma\frac{N}{4}$) и полной намагниченности в ФМ фазе ($M = 2\mu s_{Rh}\sigma_{Rh}\frac{N}{2} + 2\mu s_{Fe}\sigma_{Fe}\frac{N}{2}$). Результат расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными из литературы (рисунок 1 из работы [122] для случая магнитного поля 14.5 кЭ). Расчет намагниченности в настоящей работе выполняется в нулевом магнитном поле. При таком расчете учитывается спонтанная намагниченность образца, так как в предлагаемой теоретической модели предполагается, что образец является однодоменным и изотропным. Результаты расчета следует сравнить с экспериментом, который позволяет исключить влияние доменной структуры и магнитной анизотропии, что и сделано в настоящей работе для образца $Fe_{50}Rh_{50}$ в поле 16 кЭ (*Рисунок 37*). Наблюдается практически полное совпадение по характеру зависимости и по максимальной величине намагниченности.

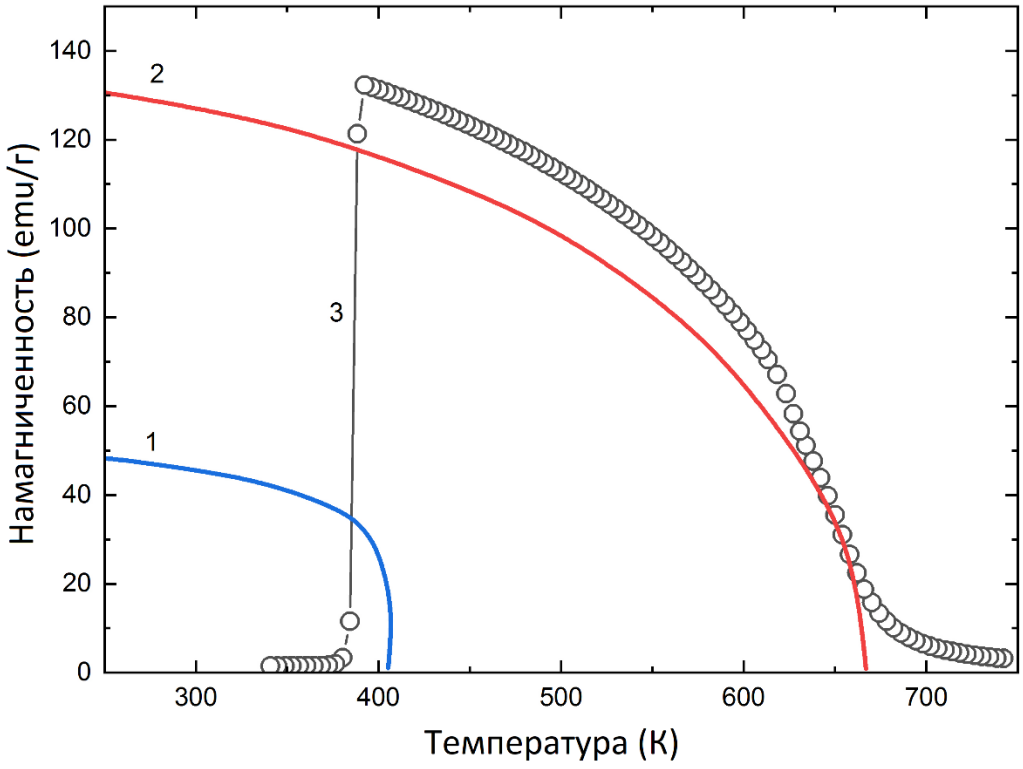


Рисунок 37. Температурная зависимость намагниченности.Теоретические зависимости: 1 (синяя) – намагниченность подрешетки железа в АФМ фазе ($M_1 = -M_2 = 2\mu s_{Fe}\sigma N/4$). *2 (красная) – намагниченность в ФМ фазе* ($M = 2\mu s_{Rh}\sigma_{Rh}\frac{N}{2} + 2\mu s_{Fe}\sigma_{Fe}\frac{N}{2}$), *незакрашенные символы – экспериментальные результаты для образца* $Fe_{50}Rh_{50}$.

Используя полученные значения σ (T), σ_{Rh} (T) и σ_{Fe} (T), в настоящей работе были рассчитаны равновесные значения различных термодинамических величин. На *Рисунке 38*

показана температурная зависимость относительного изменения объема для АФМ, ФМ и ПМ фаз сплава FeRh, рассчитанная согласно уравнениям (*38*) и (*43*).

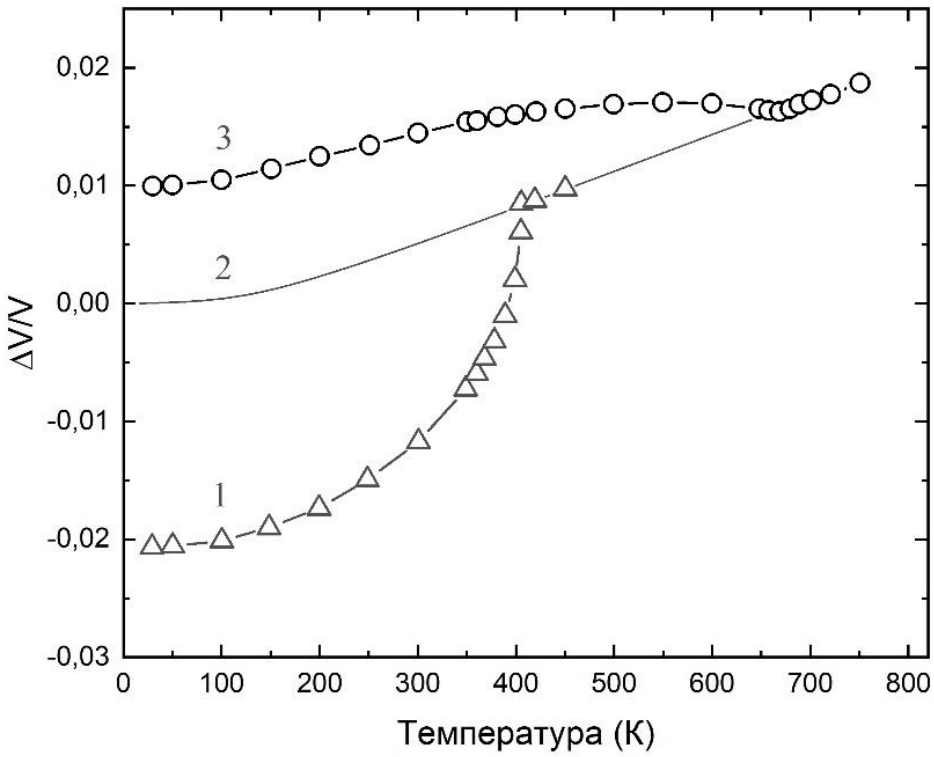


Рисунок 38. Температурная зависимость относительного изменения объема: АФМ (1), ПМ (2), ФМ (3) фаз

С учетом выбранных констант магнитоупругого взаимодействия получены следующие значения относительного изменения объема в АФМ $\omega_{\text{АФМ}}(0\ K) \approx -2 \times 10^{-2}$ и ФМ фазах $\omega_{\text{ФМ}}(0\ K) \approx 1 \times 10^{-2}$. В используемой модели предполагается отрицательная спонтанная объемная магнитострикция в АФМ фазе и положительная – в ФМ фазе. Такой выбор согласуется с экспериментальными результатами из работы [480] для зависимости температур Нееля и Кюри: увеличение T_N и уменьшение T_C с ростом давления, что также подтверждается при использовании разработанной модели. На *Рисунке 39* показаны результаты расчета зависимостей T_N и T_C от давления.

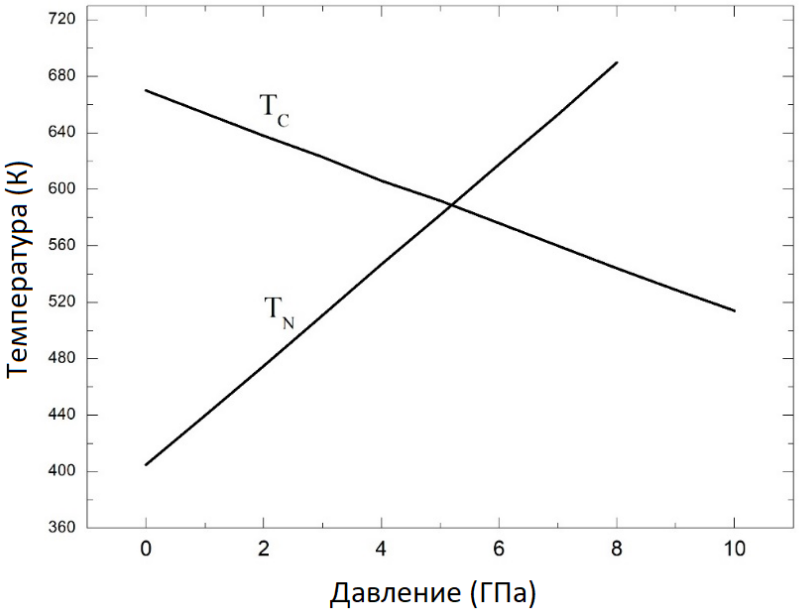


Рисунок 39. Зависимость температур Нееля и Кюри от давления.

На *Рисунке 40* показаны значения магнитной и полной энтропии АФМ и ФМ фаз эквиатомного сплава FeRh, рассчитанные согласно уравнениям (*39*) - (*40*) и (*44*).

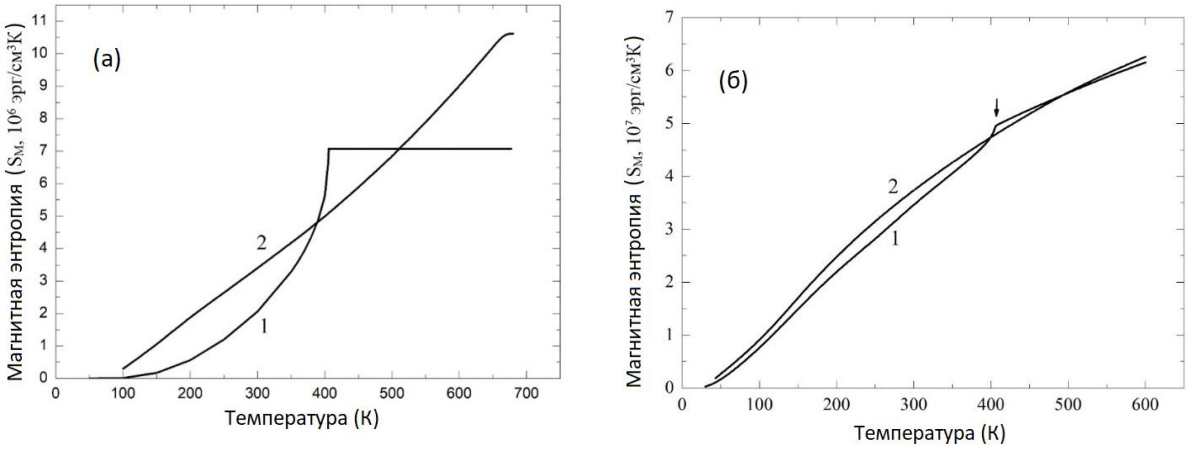


Рисунок 40. (а) *температурная зависимость изменения магнитной части энтропии в АФМ (1) и ФМ (2) фазах;* (б) *температурная зависимость изменения энтропии в АФМ (1) и ФМ (2) фазах. Температура фазового перехода АФМ-ФМ обозначена стрелкой.*

Кривые пересекаются при температуре фазового перехода АФМ-ФМ (около 405 К). При меньших температурах значение энтропии АФМ фазы меньше соответствующего значения для ФМ, но отмечается ее увеличение вплоть до температуры перехода. Данное явление связано с постепенным разрушением АФМ упорядочения при приближении к температуре перехода, то есть уменьшением степени «антиферромагнитного порядка». По достижении температуры перехода энтропия АФМ фазы перестает изменяться в связи с разрушением АФМ структуры. Обратная ситуация наблюдается для значения энтропии ФМ

фазы, которая монотонно увеличивается вплоть до температуры Кюри сплава: степень ФМ порядка уменьшается с ростом температуры, что приводит к росту энтропии. Подобное рассмотрение энтропии двух отдельных фаз имеет свои ограничения: существование ФМ упорядочения ниже температуры перехода, энтропия АФМ фазы ненулевая выше температуры перехода, при этом общие тенденции поведения являются корректными.

Полученные в рамках модели оценки: $\Delta S = S_{\text{ФМ}} - S_{\text{АФМ}} \approx 2 \times 10^6$ эрг/см^{3}К, ΔM ≈ 130 emu/г = 1300 Гс, $\omega = \Delta V/V \approx 1.7 \times 10^{-2}$, используются для расчета зависимостей температуры перехода и критического поля от давления и температуры, соответственно, при помощи «магнитных аналогов» соотношений Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{\partial T_{\text{пер}}}{\partial P} = \frac{\Delta V}{V}\frac{1}{\Delta S} = \frac{\Delta\omega}{\Delta S}, \qquad \frac{\partial H_{\text{кр}}}{\partial T} = -\frac{\Delta S}{\Delta M}, \tag{45}$$

где $H_{\text{кр}}$ – критическое магнитное поле, при котором происходит переход АФМ-ФМ. Соответственно, $\frac{\partial T_{\text{пер}}}{\partial P} \approx 8 \times 10^{-3}$ К/атм, $\frac{\partial H_{\text{кр}}}{\partial T} \approx -1.5 \times 10^3$ Э/К, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами из литературы [476] и полученными в настоящей работе (*Рисунок 46, Рисунок 57*) и подтверждает адекватность предложенной модели перехода.

В рамках разработанной модели свободная энергия системы была также определена как функция температуры при $H = 0$, $P = 0$ (*Рисунок 41*).

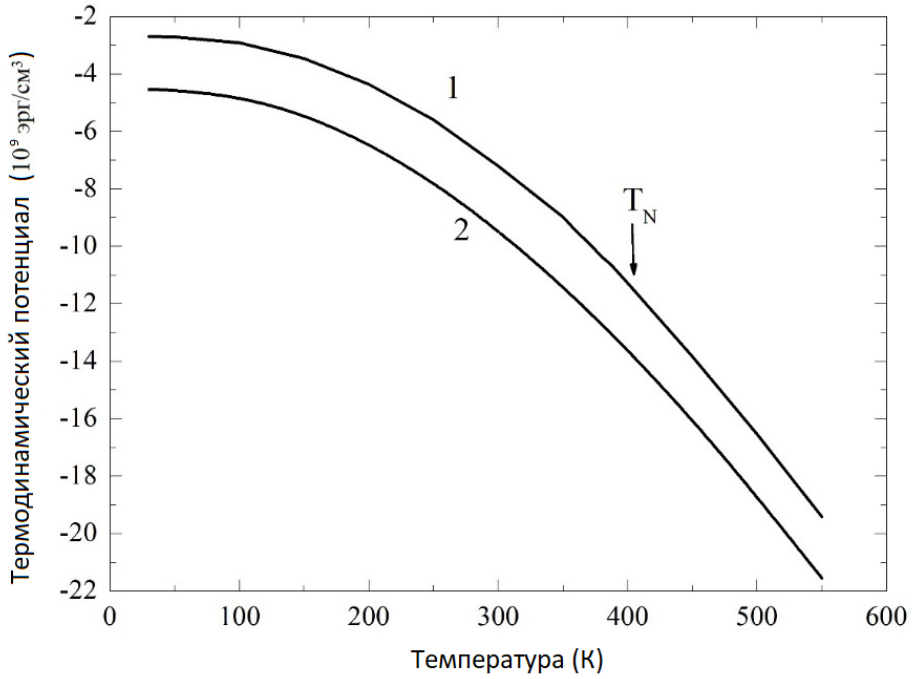


Рисунок 41. Температурная зависимость ТП АФМ (1) и ФМ фаз (2).

Отсутствие пересечения температурных зависимостей указывает на то, что причиной АФМ - ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого

магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла $\mathcal{J}_{12}$. Данное предположение находится в хорошем согласии с литературными данными [430,447,461]. Существование двух магнитных состояний атомов Rh связано с конкурирующими обменными взаимодействиями ферромагнитного (Fe-Rh) и антиферромагнитного (Fe-Fe) типа. ФМ порядок зарождается в сплаве, когда подрешетка атомов Fe (в антиферромагнитном в тот момент сплаве FeRh) нагревается выше температуры фазового перехода АФМ-ФМ, при этом изменяется межатомное расстояние и обменный интеграл, соответственно. Спиновые флуктуации в подрешетке атомов железа приводят к возникновению локального обменного взаимодействия в местах расположения атомов Rh. Косвенный ферромагнитный обмен через индуцированные магнитные моменты атомов родия превышает прямой антиферромагнитный обмен Fe-Fe, смещая общий баланс в сторону ФМ упорядочения. Таким образом, локальное обменное поле возникает вначале в виде зародышей ФМ упорядочения в местах расположения атомов родия, постепенно увеличивая область ФМ порядка на весь объем сплава. Равновесное значение параметра кристаллической решетки в ФМ состоянии больше, чем в АФМ. Соответственно, переход АФМ-ФМ сопровождается расширением кристаллической решетки. Данное теоретическое предположение подтверждается экспериментальными данными по нейтронографии и Мессбауровской спектроскопии: в ФМ состоянии наблюдается коллинеарное ФМ упорядочение магнитных моментов атомов Fe (3.2 μ_B/атом) и Rh (0.9 μ_B/атом) [428,429]. В АФМ фазе магнитный момент атома железа составляет 3.3 μ_B, а Rh не имеет магнитного момента [432,433]. Для подтверждения положений разработанной теоретической модели в настоящей работе была проведена экспериментальная проверка явления возникновения магнитного момента на атомах родия.

Измерение магнитотепловых свойств бинарных сплавов железо-родий

В настоящем разделе представлены результаты комплексного экспериментального исследования магнитотепловых свойств сплавов FeRh, а также влияния на них способа изготовления объемных образцов. Результаты опубликованы в работах автора [A51–A55,A57,A58].

Особенности изготовления образцов сплавов железо-родий: обзор литературы

Для всех систем «элементы группы железа» – «элементы платиновой группы» существует наиболее распространенный метод синтеза: дуговая плавка в атмосфере аргона с двух-трехкратной повторной переплавкой для гомогенизации и последующим длительным (до нескольких суток) отжигом. В качестве исходных компонентов используют

слитки или порошки благородных металлов чистотой 99.8 ат.% и выше. Элементы подгруппы железа берут в виде порошков, слитков или пластин с чистотой 99.9–99.99 ат.%.

Шихту для плавки готовят двумя способами во всем интервале концентраций:

1. Порошки исходных металлов взвешиваются в расчетном количестве, перемешиваются, прессуются под давлением 4 - 6 т/см^2 и спекаются в вакуумной печи (10^{-3} мм рт. ст.) при температурах 1300-1500°С с последующей плавкой.

2. Порошки металлов или в виде стружки металлов предварительно сплавляются в вакууме для дегазации. Полученные слитки используются для приготовления путем сплавления лигатуры промежуточного состава.

Плавка лигатуры и сплавов проводится в дуговой вакуумной печи в атмосфере очищенного аргона при давлении 300-400 мм рт. ст.

Образцы могут также подвергать дополнительной термообработке – отжигу или закалке. Отжиг проводят с целью гомогенизации сплава и упорядочения его структуры – для систем Fe – (Rh, Pt, Pd) при температурах от 350 до ~ 1000°С в течение нескольких суток. Закалку проводят путем резкого погружения в холодную воду [46,113,481–483].

В качестве альтернативного способа изготовления образцов FeRh используют также метод механохимии, который заключается в образовании сплава в результате механического воздействия на порошки исходных материалов. Данная процедура проводится в высокоэнергетических шаровых мельницах [484]. В работе [485] исследованы магнитные и магнитоупругие свойства сплава FeRh, полученного в вибрационной шаровой мельнице. Механическое воздействие на порошки оказывалось в течение около 600 часов. Далее проводился размол в течение еще 72 часов вместе с силикагелем, что позволило добиться уменьшения размера частиц до 1 мкм. Образец, полученный описанным методом и отожженный при температуре 923 К, проявляет магнитные и магнитоупругие свойства, похожие на свойства объемных образцах FeRh, изготовленных методом дуговой плавки.

В структуре сплавов FeRh при нарушении режимов их изготовления могут возникать различные дефекты, которые оказывают влияние на свойства материала. Например, дефекты могут приводить к стабилизации низкотемпературной ФМ структуры в объемных FeRh [486]. Большое количество дефектов может быть получено в результате высокоскоростной деформации. В ряде работ [487–489] проведено исследование изменений в кристаллической и магнитной структурах сплавов FeRh при высокоскоростной деформации. В работах [487,488] рассматривается возникновение дефектов типа вакансия

при фазовом переходе, вызванном высокоскоростной деформацией сжатия в FeRh. В результате возникновения этих дефектов структура B2 (ОЦК) изменяется на две смешанные фазы со структурами $L1_0$ (ГЦК, в котором в узлах и на двух противоположных гранях атомы Fe, на остальных четырех гранях атомы Rh) и A1 (ГЦК, в котором присутствуют только атомы Fe).

Влияние отжига на структуру и свойства FeRh рассмотрено в работах [483,490]. Авторы проводили измерения намагниченности при температуре 510 K, после трех этапов отжига. На первом этапе изначально неупорядоченная ГЦК структура переходит в сильноупорядоченную ОЦК структуру типа CsCl, намагниченность на первом этапе возрастает с постоянной времени 10 мин, сплав остается ФМ вплоть до низких температур. На втором этапе скорость возрастания намагниченности уменьшается (постоянная времени 400 мин), в сплаве постепенно возникает фазовый переход первого рода при низких температурах. На третьем этапе рост намагниченности прекращается, но продолжается усиление фазового перехода. Авторы отмечают, что возникновение фазового перехода первого рода при отжиге связано либо с постепенным достижением высокой степени дальнего порядка, либо с тем, что при отжиге уменьшается количество дефектов, возникших при пластической деформации.

Впервые значительные различия свойств в отожженных (О) и закаленных (З) сплавах $Fe_{49}Rh_{51}$ были показаны в работах [45,46] на примере температурных зависимостей магнитной проницаемости, удельной теплоемкости и адиабатического изменения температуры ΔT. Температурные диапазоны фазового перехода АФМ-ФМ значительно отличаются и равны 298 —374 K и 293–321 K для отожженного и закаленного образцов, соответственно. В случае проведения измерений при нагреве образцов наиболее резкое изменение магнитной проницаемости происходит при температурах около 342 K (О) и 313 K (З). Сильные расхождения в области перехода АФМ-ФМ наблюдались также на температурной зависимости удельной теплоемкости. В АФМ фазе поведение кривых для двух образцов сплава совпадает (вблизи температуры перехода, в АФМ состоянии величина теплоемкости составляет 460 Дж $К^{-1}кг^{-1}$ (О) и 470 Дж $К^{-1}кг^{-1}$ (З)), но значения максимумов теплоемкости значительно отличаются (около 600 Дж $К^{-1}кг^{-1}$ для отожженного и 1630 Дж $К^{-1}кг^{-1}$ для закаленного образца). Пик теплоемкости закаленного образца является более узким с максимумом при температуре 313 K, в то время как для отожженного образца пик шире с максимумом при температуре 334 K.

Влияние тепловой обработки на поведение фазового перехода АФМ–ФМ в образцах FeRh исследовали в работе [491] методом просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) и из измерений электросопротивления. Температурные зависимости сопротивления в области перехода АФМ–ФМ показали (1) значительно более резкий переход для закаленных образцов по сравнению с отожженными; (2) температура перехода в закаленных образцах возрастает при увеличении длительности отжига; (3) ширина фазового перехода резко возрастает при определенных значениях длительности отжига при температуре 1070 К, причем для образцов, отожженных при температуре 970 К, такого поведения не наблюдали. Характеристики фазового перехода в сплавах $Fe_{100-x}Rh_x$ существенно зависят от незначительных изменений стехиометрическоо состава x (в общем случае, при увеличении x температура перехода $T_{пер}$ уменьшается) [420], степени структурного и химического упорядочения [471,492], усредненной концентрации валентных электронов на атом [448] и сосуществования гамма-фазы со структурой ГЦК с кристаллической структурой типа CsCl. Из-за парамагнитной природы гамма-фаза уменьшает изменение намагниченности в процессе перехода [53] и может индуцировать микроскопические локальные напряжения, влияющие на характеристики фазового перехода [454]. Условия обработки, особенно термический гомогенизационный отжиг, в свою очередь, оказывают влияние на структурный и химический порядок, а также фазовый состав отожженных сплавов [454,493,494].

Кроме того, теоретические расчеты показали, что кубическая решетка типа B2 в сплавах FeRh при низкой температуре должна претерпевать мартенситную трансформацию в орторомбически искаженный вариант структуры B2 [495]. Энергетически орторомбическая структура всего на несколько мэВ/атом ниже идеальной кубической структуры типа B2. Для сравнения, эта разность энергий более чем на порядок ниже скрытой теплоты АФМ-ФМ перехода.

Соответственно, в настоящемнастоящей разделе проведено экспериментальное исследование влияния дефектов кристаллической структуры и температурной истории образца на фазовый переход АФМ-ФМ и на изменение магнитной части энтропии (ΔS_M) объемного сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. Установление четкого соответствия между условиями изготовления и конечной кристаллической структурой сплава является критически важным для синтеза образцов сплава FeRh с максимально возможно повторяющимися магнитотепловыми свойствами.

Влияние температурной обработки образцов на магнитотепловые свойства

Как следует из литературного обзора данной части главы, систематических исследований корреляции параметров синтеза и особенностей АФМ-ФМ перехода в сплавах железо-родий не существует. Однако еще более важно то, что результаты, о

которых сообщают авторы, часто трудно воспроизвести даже при соблюдении условий синтеза, описанных в опубликованных работах. Фактически, именно это произошло в ходе данного исследования, поэтому в ходе работы был изготовлен эталонный состав $Fe_{49}Rh_{51}$, для которого было продемонстрировано, что скорость охлаждения после достижения температуры термического отжига (1273 К) сильно влияет на степень резкости АФМ-ФМ фазового перехода и на величину ΔS_M, а также потери, связанные с магнитным гистерезисом.

Сплав с номинальным составом $Fe_{49}Rh_{51}$ был получен из порошка Rh (99.96 вес. % Лаборатория Эймса) и стружка Fe (99.98 вес. %; Sigma-Aldrich). Прежде всего, порошок Rh по методу холодного прессования был спрессован в небольшие гранулы. Затем гранулы Rh и стружка Fe (заранее взвешенные для получения стехиометрии $Fe_{49}Rh_{51}$) были сплавлены в дуговой печи в атмосфере Ar. Образец подвергался переплавке 4 раза для обеспечения однородности. Общий химический состав сплава, полученного после обработки в дуговой печи, был проверен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) и соответствовал номинальному составу – $Fe_{49}Rh_{51}$ – в пределах экспериментальных погрешностей методики. Из расплавленного в дуговой печи объемного образца с помощью низкоскоростной алмазной дисковой пилы (EMS 55200-650 Model 650 Low Speed Diamond Wheel Saw) были вырезаны две прямоугольные призмы; их приблизительные размеры составили 0.5 × 0.5 × 3.5 мм^3. Учитывая тот факт, что резка может механически повредить поверхность путем преобразования структуры типа B2 (FeRh) в структуру ГЦК [418], оба образца $Fe_{49}Rh_{51}$ в течение 48 часов отжигались при температуре 1273 К в отдельных кварцевых трубках в вакууме. После термической обработки один из образцов быстро закаливали (БЗ образец) в смеси лед-вода, а другой – медленно охлаждали (МО образец) до комнатной температуры со скоростью 2 К/мин.

Эксперименты по рентгеновской дифракции осуществлялись при комнатной температуре с помощью дифрактометра высокого разрешения Rigaku Smartlab на линии излучения Cu-K_α (λ = 1.5405 Å; $20^o \leq 2\theta \leq 90^o$ с шагом 0.01^o). Температурная зависимость параметра решетки была получена в Национальной лаборатории синхротронного излучения Бразилии (LNLS) на пучке XRD1 [496]. Также проводились измерения с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC Q200 TA instruments при нагреве с последующим охлаждением в диапазоне температур от 200 до 413 К; скорость изменения температуры составляла 10 К/мин. Измерения намагниченности проводились с помощью PPMS 9 T Quantum Design Dynacool на вибрационной вставке. В диапазоне температуре от 2 до 400 К образцы приклеивались непосредственно на кварцевый

держатель с использованием пасты GE-7031, тогда как при измерениях выше 400 К использовалась печь, и образцы приклеивались цементом Duco на нагревательный стержень. Температурные зависимости намагниченности измерялись в полях 0.005 Тл и 2 Тл в диапазоне температур от 5 до 400 К и от 400 до 800 К со скоростями нагрева и охлаждения 1 К/мин и 1.5 К/мин, соответственно. Для измерения полевых зависимостей намагниченности применялся следующий экспериментальный протокол [497]: (i) нагрев до 400 К в нулевом магнитном поле с последующим охлаждением до 200 К; (ii) повторный нагрев до температуры измерения, $T_{изм}$. Скорость нагрева и охлаждения в каждом цикле составляла 20 К/мин, за исключением второго нагрева и приближения к $T_{изм}$, когда скорость нагрева автоматически уменьшалась, чтобы избежать превышения $T_{изм}$. Для обеспечения стабильности $T_{изм}$ выше 270 К и, следовательно, достижения истинных изотермических условий, температура стабилизировалась в течение 15 минут перед каждым измерением.

На *Рисунке 42* (а) и (б) показаны дифракционные спектры для двух образцов $Fe_{49}Rh_{51}$. Глубина проникновения рентгеновского излучения составляет не более ~10 мкм (от поверхности), учитывая, что линейный коэффициент поглощения излучения Cu-K_α в сплаве железо-родий составляет ~200 $см^{-1}$, и, предполагая, что пучок полностью поглощается при уменьшении его интенсивности в 100 раз. Тонкий поверхностный слой образца БЗ является однофазным с присутствием только кристаллической структуры типа B2 (CsCl) (*Рисунок 42(а)*). Размер элементарной ячейки, *a*, фазы B2 составляет 2.991 ± 0.004 Å, что находится в пределах двух стандартных отклонений от ранее упоминавшегося в литературе значения в 2.981 Å [498]. Поверхность МО образца локально химически неоднородна: основной фазой вблизи поверхности является гамма-фаза (ГЦК) (*Рисунок 42(б)*). Миноритарная фаза имеет тип B2 (CsCl), такой же, как и в БЗ образце, с a = 2.993 Å, что также находится в хорошем согласии с литературными данными. Гамма-фаза имеет значение a = 3.856 Å, что существенно выше, чем можно ожидать из размеров элементарных ячеек как гамма-Fe (3.648 Å), так и Rh (3.803 Å) и по сравнению с ранее упоминавшимся значением параметра элементарной ячейки гамма-фазы $Fe_{50}Rh_{50}$ (3.739 Å) [499].

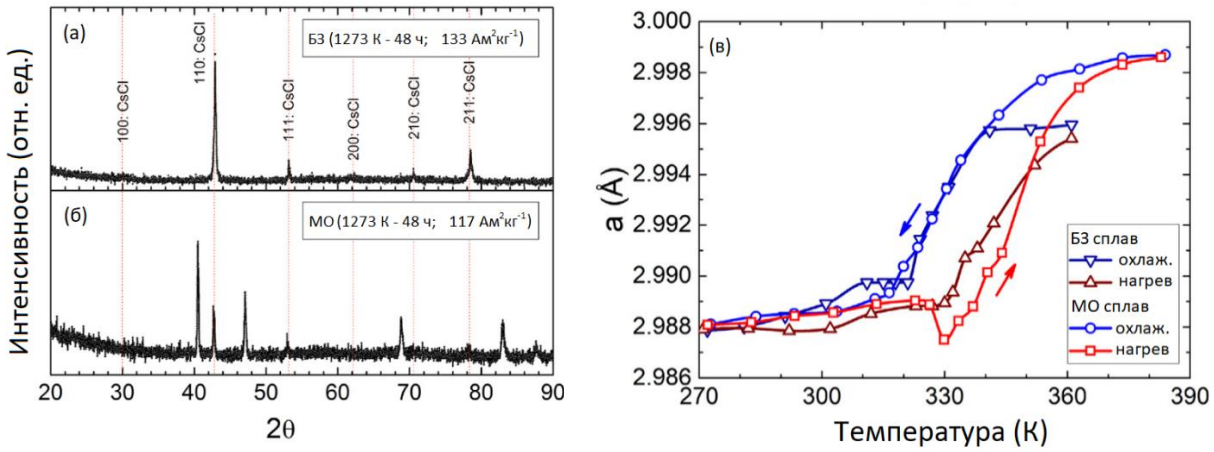


Рисунок 42. (а) и (б): Рентгеновские порошковые дифракционные спектры, полученные при комнатной температуре, (в) температурная зависимость параметра a элементарной ячейки решетки БЗ и МО образцов $Fe_{49}Rh_{51}$.

В результате рентгеноструктурного исследования в интервале температур от 270 до 380 К для БЗ и МО образцов была получена температурная зависимость параметра решетки при нагреве и охлаждении (*Рисунок 42(в)*). Фазовый переход сопровождается изменением параметра решетки на 0.27% (что соответствует изменению объема на 0.81%) для БЗ образца и на 0.36% (что соответствует изменению объема на 1.1%) для МО образца. Изменения объема сопоставимы с данными ранних исследований по дифракции нейтронов [122,423,424,426], в которых сообщалось о том, что объем решетки изменялся примерно на 1% во время перехода. Ширина температурного гистерезиса (по данным изменения параметра элементарной ячейки, *Рисунок 42(в)*) составляет около 20 К, что больше 9-11 К (по данным намагниченности в поле 5мТл, *Рисунок 44*) и 11-12 К (по данным дифференциальной калориметрии, *Рисунок 43(а)* и *(б)*). Параметр решетки начинает резко меняться при температурах примерно на 20 К выше по сравнению с $M(T)$ и данными дифференциальной калориметрии (*Рисунок 42 (в) Рисунок 43 (а)* и *(б)*, соответственно).

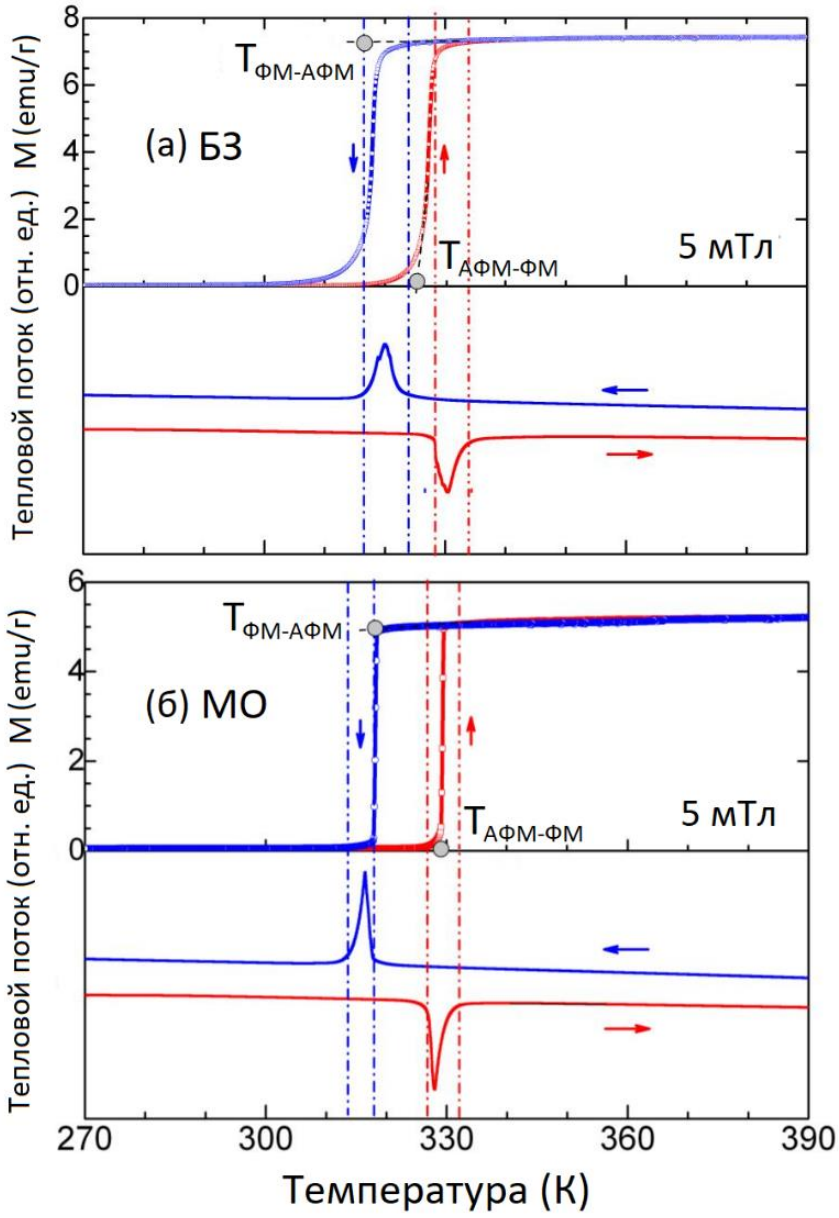


Рисунок 43. Температурные зависимости намагниченности ZFCW (нагрев после охлаждения в нулевом поле) и FC (охлаждение в поле), измеренные в статическом магнитном поле 5 мТл и кривые нагрева/охлаждения, полученные методом дифференциальной калориметрии, образцов БО (а) и МО (б) $Fe_{49}Rh_{51}$. $T_{АФМ-ФМ}$ ($T_{ФМ-АФМ}$) *относится к начальной температуре АФМ → ФМ (ФМ → АФМ) перехода.*

Полученные расхождения в температурах перехода указывают на то, что превращения в магнитной и кристаллической подрешетках происходят неодновременно и взаимно однозначно не определяют друг друга. Также оказывается, что магнитоупругий переход в фазе B2 включает в себя ранее не идентифицированное промежуточное состояние, которое проявляется в виде почти постоянных параметров решетки в районе

начала (между 320 и 330 К при нагреве) и конца (между 315 и 322 К при охлаждении) перехода.

На *Рисунке 44 (а)* и *(б)* представлены зависимости намагниченности от температуры в магнитном поле 5 мТл в диапазоне температур 2÷800 К.

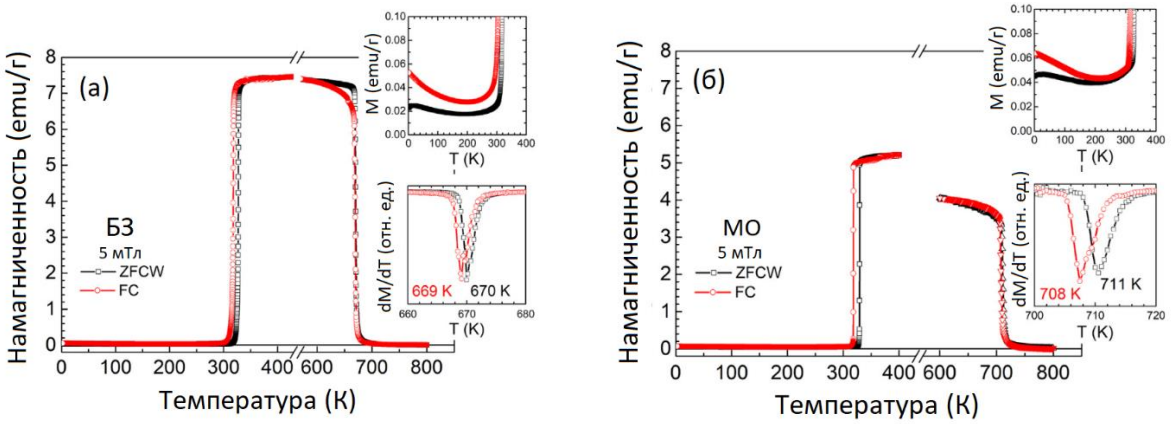


Рисунок 44. Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 5 мТл: нагрев после охлаждения в нулевом поле (ZFCW), охлаждение в ненулевом поле (FC) БО (а) и МО (б) образцов. Верхние вставки: намагниченность в области фазового перехода АФМ-ФМ. Нижние вставки: производная намагниченности по температуре dM/dT в области температуры Кюри (переход ФМ-ПМ).

Температурный гистерезис фазового перехода АФМ-ФМ в обоих образцах составляет 9-11 К, что шире, чем ~7.5 К [76]. Данное различие связано со временем отжига (48 часов в настоящей работе и одна неделя в работе [76]). Также наблюдается постепенный рост $M(T)$ при понижении температуры (верхние вставки *Рисунок 44*). Незначительное расхождение данных $M(T)$ при нагреве и охлаждении связано с постепенной релаксацией деформации, вызванной изменением объема фазы B2. Малые температурные гистерезисы в области температуры Кюри (нижние вставки *Рисунок 44*) являются экспериментальными артефактами, связанными как с непрерывными температурными скачками, так и с особенностями дифференцирования. Разница в значениях температур Кюри у БЗ и МО образцов составляет около 40 К и связана с наблюдаемым доминированием гамма-фазы в поверхностном слое МО образца.

Температурные зависимости намагниченности $M(T)$ в поле 2 Тл представлены на *Рисунке 45*.

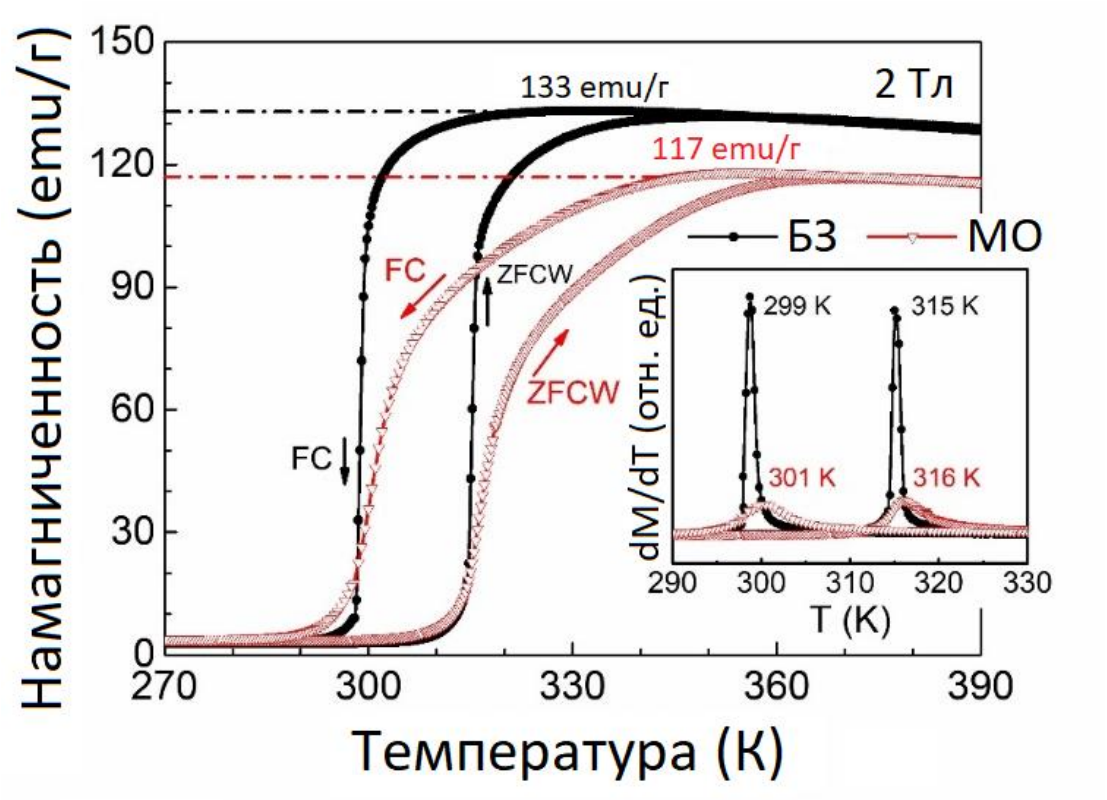


Рисунок 45. Температурные зависимости намагниченности ZFCW и FC в магнитном поле 2 Тл. Вставка: температурная зависимость dM/dT.

Процесс фазового перехода БЗ образца протекает гораздо более резко, чем МО образца. Кроме того, изменение намагниченности в БЗ образце, ΔM = ~133 emu/г, на 14% больше, чем соответствующее изменение в МО образце, и находится в хорошем согласии с литературными данными (134 emu/г в поле 2 Тл [76]). Согласно теоретической модели [498] оценка намагниченности насыщения в эквиатомном сплаве железо-родий составляет 147 emu/г для ферромагнитной фазы типа B2 при T = 0 K (3.11 μ_B для Fe и 1.07 μ_B для Rh). В этой модели фазовый переход АФМ-ФМ происходит при температуре, при которой ферромагнитный порядок составляет около 90%, поэтому ожидаемый теоретический скачок намагниченности 132 emu/г согласуется с тем, что наблюдается в БЗ образце. Кроме того, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическими расчетами, проведенными в настоящей работе (*Рисунок 37*)

Полевые зависимости намагниченности представлены на *Рисунке 46 (а).*

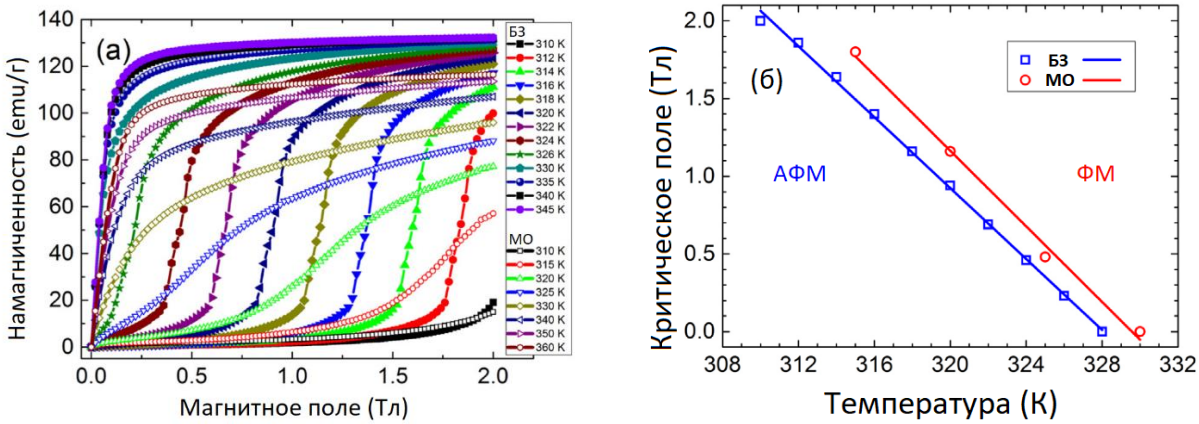


Рисунок 46. (а) Полевые зависимости намагниченности M(H) для БЗ (310-345 К) МО (310-360 К) образцов. (б) Температурная зависимость критического поля фазового перехода АФМ-ФМ, из полевых зависимостей намагниченности.

Кривые $M(H)$ значительно отличаются: метамагнитные скачки в БЗ образце гораздо резче и намного выше, чем в МО. На *Рисунке 46 (б)* представлены температурные зависимости критического поля АФМ-ФМ фазового перехода, значения которого определяются в точке максимального наклона экспериментальных зависимостей $M(H)$. Критическое поле является линейной функцией температуры с наклоном около -0.12 Т/К. Поведение температурной зависимости критического поля хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [113,479]. При этом критические поля БЗ и МО образцов отличаются. Разница составляет приблизительно 2 К в низких полях и незначительно увеличивается в поле 2 Тл, что согласуется с разницей температур перехода (вставка, *Рисунок 45*). Она обусловлена разницей в форме петли гистерезиса, возникающей при переходе, в связи с задержкой образования зародышей ферромагнитной фазы. Следует отметить, что ранее в медленно охлажденных образцах железо-родий в нулевом магнитном поле переход наблюдался при 423 К [113]. В то же время в настоящей работе установлено, что в почти нулевом магнитном поле переход в БЗ образце начинается при 326 К, а в МО – при 329 К. Отсюда следует, что способ изготовления образцов, температурная обработка и фазовая чистота, а также даже незначительные различия в стехиометрическом составе сплава оказывают сильное влияние на температуру фазового перехода.

Рассчитанные температурные зависимости изменения магнитной части энтропии, ΔS_M, а также зависимость максимального изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{\text{пик}}$ от изменения магнитного поля представлены на *Рисунке 47(а)* и *(б)*, соответственно.

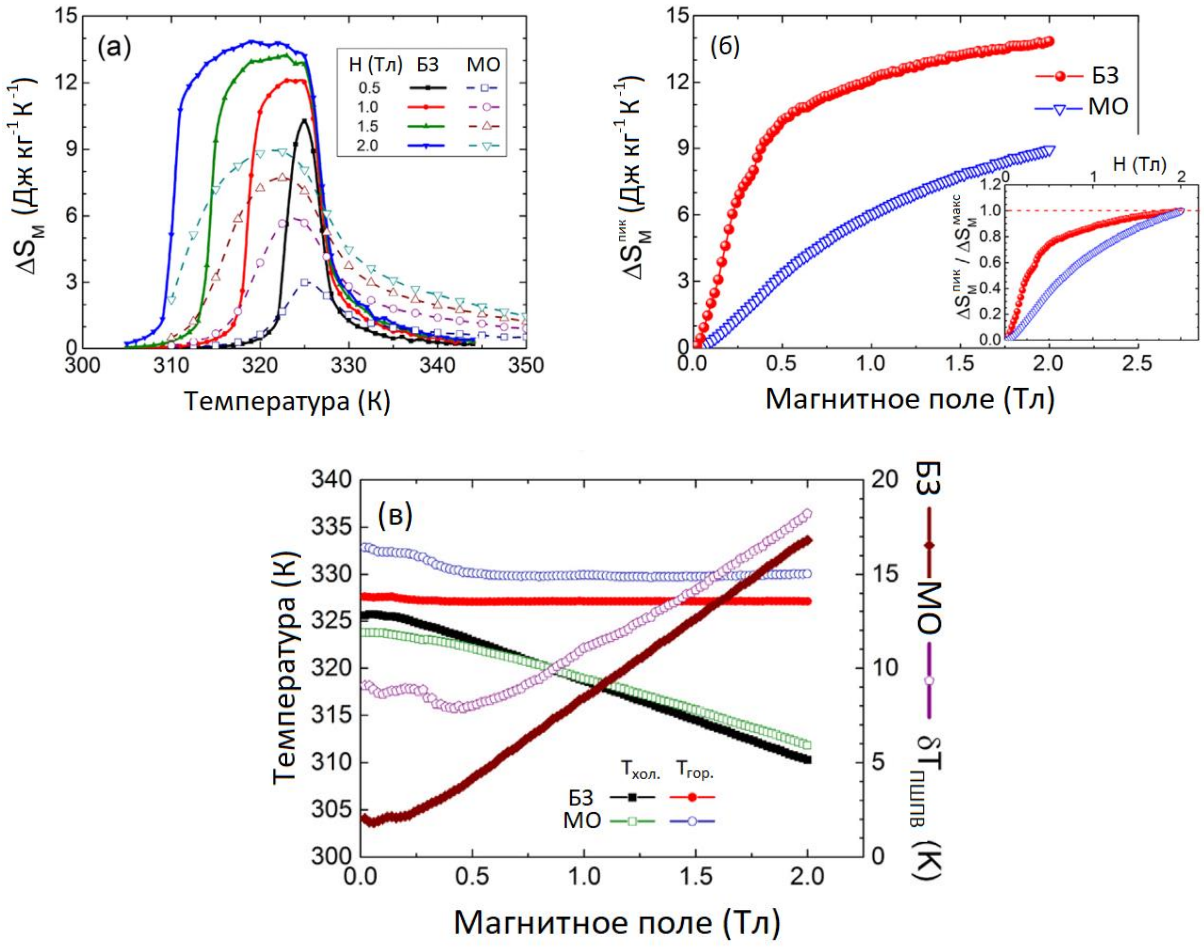


Рисунок 47. (а) Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии ΔS_M. *(б) Максимальное значение изменения магнитной части энтропии* $\Delta S_M^{\text{пик}}$ *в зависимости от изменения магнитного поля. Вставка: зависимость отношения* $\Delta S_M^{\text{пик}}/\Delta S_M^{\text{макс}}$ *от магнитного поля. (в) Полевые зависимости параметров* $\mathrm{T_{гор}}$, $\mathrm{T_{хол}}$ *и* $\delta T_{\text{ПШПВ}} = \mathrm{T_{гор}} - \mathrm{T_{хол}}$.

Помимо бóльшего значения $\Delta S_M^{\text{пик}}$ в БЗ образца в магнитном поле 2 Тл, обусловленного более резким увеличением намагниченности (на 56 % и 37 % выше значений для МО образца и образца с такой же стехиометрией [112]), максимальное изменение энтропии в магнитном поле выше 1 Тл становится практически постоянным. Данное обстоятельство связано с зависимостью параметров $\mathrm{T_{гор}}$ и $\mathrm{T_{хол}}$ от магнитного поля (*Рисунок 47(в)*). Данные параметры задают полную ширину на полувысоте кривой $\Delta S_M(\mathrm{T})$: $\delta T_{\text{ПШПВ}} = \mathrm{T_{гор}} - \mathrm{T_{хол}}$. Тогда как значение $\mathrm{T_{гор}}$ остается практически постоянным, $\mathrm{T_{хол}}$ быстро уменьшается при увеличении магнитного поля, что объясняет уширение кривых $\Delta S_M(\mathrm{T})$ при понижении температуры. Кроме того, наблюдается практически линейное увеличение $\delta T_{\text{ПШПВ}}$ в поле выше 0.5 Тл для обоих образцов.

Такое поведение обусловлено характером фазового перехода первого рода, который ярче проявляется в БЗ образце. Важно отметить, что в достаточно слабом магнитном поле

~0.5 Тл значение $\Delta S_M^{\text{пик}}$ достигает 80% от значений, наблюдаемых в гораздо более высоком магнитном поле 2 Тл (*Рисунок 47(б)*). Так как значительная часть изменения магнитной энтропии (и, соответственно, адиабатического изменения температуры) приходится на очень узкий температурный диапазон (несколько градусов) в низком поле, то материалы на базе FeRh могут эффективно использоваться в областях, где рабочие температуры зафиксированы. В качестве примера можно привести возможные медицинские применения данного сплава: учитывая почти постоянную температуру тела около 310 К, существенное охлаждение (и/или нагрев) окружающей ткани может быть вызван в относительно низком магнитном поле 0.5÷1 Тл. Безусловно, стехиометрический состав сплава FeRh должен быть подобран таким образом, чтобы достичь максимально резкого магнитно-структурного фазового перехода при 310 К, а материал должен быть имплантирован непосредственно в место, где требуется охлаждение/нагрев. Данному потенциальному применению сплава железо-родий частично посвящена Глава 5 настоящей работы.

В *Таблице 7* приведены магнитокалорические характеристики БЗ и МО образцов. Значения характеристик для БЗ образца превосходят соответствующие величины МО образца. Хладоемкость (refrigerant capacity) рассчитывалась тремя различными способами: (i) из произведения $\Delta S_M^{\text{пик}} \times \delta T_{\text{ПШПВ}}$ (*RC*-1); (ii) путем вычисления площади под кривой $\Delta S_M(\text{T})$ между $\text{T}_{\text{гор}}$ и $\text{T}_{\text{хол}}$ (*RC*-2); и (iii) путём нахождения максимума произведения $\Delta S_M \times \delta\text{T}$ под кривой $\Delta S_M(\text{T})$ (*RC*-3 [100]).

Таблица 7. Пиковое значение изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{\text{пик}}$ и хладоемкость RC БЗ и МО образцов сплава $Fe_{49}Rh_{51}$, рассчитанные тремя различными способами

ΔH (Тл)	**0.5**		**1.0**		**1.5**		**2.0**	
Образец	БЗ	МО	БЗ	МО	БЗ	МО	БЗ	МО
$\Delta S_M^{\text{пик}}$ *(Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$)*	10.5	3.0	12.1	5.7	13.2	7.7	13.9	8.9
RC-1 (Дж кг$^{-1}$)	43	24	102	63	167	109	233	162
RC-2 (Дж кг$^{-1}$)	36	18	91	51	152	90	214	135
$\delta T_{\text{ПШПВ}}$ *(K)*	4	8	8	11	13	14	17	18
$\text{T}_{\text{гор}}$ *(K)*	327	330	327	330	327	330	327	330
$\text{T}_{\text{хол}}$ *(K)*	323	322	319	319	314	316	310	312
RC-3 (Дж кг$^{-1}$)	23	16	65	33	114	56	169	86
$\delta T_{\text{ПШПВ}}^{RC\text{-}3}$ *(K)*	4	31	6	27	10	12	15	15

Кроме того, в настоящей работе были оценены необратимые потери, связанные с гистерезисом, рассчитанные как площадь между кривыми намагничивания и размагничивания (*Рисунок 48 (а)-(в)*). Для оценки были проведены экспериментальные

измерения полевых зависимостей намагничивания/размагничивания в магнитном поле до 2 Тл.

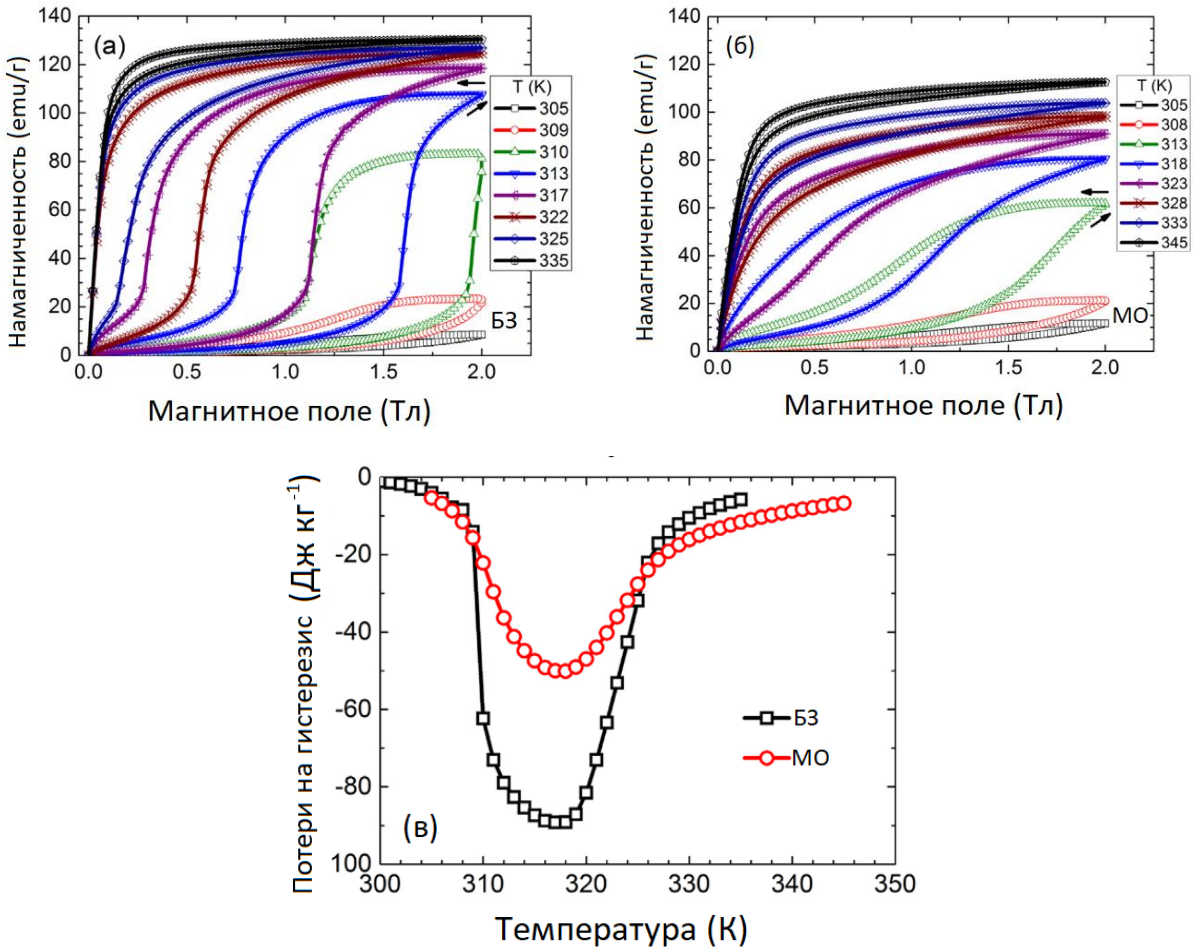


Рисунок 48. Полевые зависимости намагниченности, измеренные при температурах в окрестности АФМ-ФМ фазового перехода при увеличении и уменьшении магнитного поля до 2 Тл для БЗ (а) и МО (б) образцов. (в) Температурная зависимость потерь, связанных с гистерезисом.

Более резкое изменение намагниченности в БЗ образце приводит к большим значениям потерь на гистерезис: средние значения потерь для БЗ и МО образцов составляют 64 и 37 Дж кг$^{-1}$, соответственно; таким образом, несмотря на большее значение потерь в БЗ образец, он показывает бóльшую эффективную хладоемкость с учетом значений $\delta T_{\text{ПШПВ}}$.

Проверка теоретической модели: обнаружение магнитного момента на атомах родия

Для определения значения магнитного момента атомов в сплаве железо-родий в настоящей работе в качестве основной методики использовалась времяпролетная нейтронная дифрактометрия [500] (Глава 4, *Рисунок 83*), однако вклад родия в магнитное

рассеяние нейтронов очень мал, соответственно, небольшие изменения его момента приводят к физически нереалистичным значениям при обработке нейтронных спектров. Кроме того, между параметрами, ответственными за концентрацию различных фаз и величину момента в программах анализа нейтронных спектров по методу Ритвельда существует корреляция, поэтому нельзя одновременно уточнять коррелирующие параметры. В связи с этим в данной работе значение атомного момента родия при анализе нейтронограмм фиксировалось на уровне 1 μ_B. Поэтому для строгого определения величины и природы магнитного момента на атомах родия в настоящей работе использовалась методика рентгеновского магнитного кругового дихроизма (XMCD) [501].

XMCD спектры снимались на $L_{2,3}$ краях поглощения родия (переходы из основных состояний $2p^{1/2}$ и $2p^{3/2}$ в 4d состояния) с помощью циркулярно-поляризованного рентгеновского излучения, доступного на линии ID12 источника синхротронного излучения – ESRF (Гренобль) – при комнатных температурах в магнитных полях до 17 Тл. Метод XMCD позволяет количественно с использованием правил сумм определить спиновый и орбитальный момент поглощающего атома [502,503].

Экспериментальные спектры XANES и XMCD представлены на *Рисунке 49*.

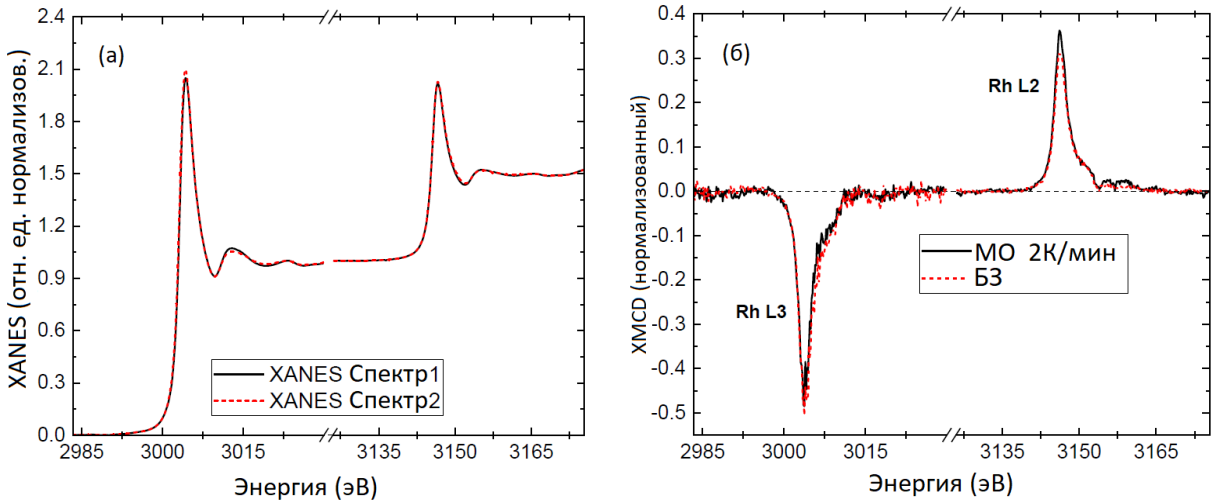


Рисунок 49. Экспериментальные спектры (а) *XANES и* (б) *XMCD, полученные на двух образцах сплава* $Fe_{49}Rh_{51}$*: 1 – медленно охлажденный, 2 – быстро закаленный.*

Спектры XANES практически не отличаются друг от друга, что указывает на то, что электронная структура 4d состояния не зависит от скорости охлаждения. Кроме того, были рассчитаны числа заполнения спин-орбитально расщепленных $4d^{3/2}$ и $4d^{5/2}$ состояний Rh: $n^{3/2} = 3.07$ и 3.06; $n^{5/2} = 4.59$ и 4.06 образцов 1 и 2, соответственно. Наличие XMCD сигнала однозначно указывает на то, что Rh является магнитным в обоих образцах с

преимущественно спиновым магнетизмом. Магнитные моменты атомов Rh направлены параллельно приложенному полю, таким образом, они ферромагнитно связаны с атомами железа. Относительная интенсивность XMCD на обоих образцах практически не отличается, что качественно свидетельствует о близких значениях магнитных моментов.

Количественные значения моментов были определены с использованием оптических правил сумм (*Таблица 8*).

Таблица 8. Значения полного, спинового и орбитального магнитного моментов атома родия в сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$.

	Образец 1 (МО)	**Образец 2 (БЗ)**
$\boldsymbol{\mu_L = -< L_z >}$	0.031	0.090
$\boldsymbol{\mu_S = -2 < S_z >}$	0.882	0.842
$\boldsymbol{-\mu_L/\mu_S}$	-0.035	-0.106
$\boldsymbol{\mu_{tot} = \mu_S + \mu_L}$	0.913	0.932

В образце 1 (медленно охлажденный) полный магнитный момент атома Rh составляет 0.91 μ_B, что находится в хорошем согласии со значением 0.9 μ_B, полученным по данным нейтронной дифракции [476]. Отношение орбитального (0.03 μ_B) к спиновому (0.88 μ_B) моменту атома Rh в образце 1 составляет 0.035. Магнитные свойства атома родия в образце 2 (закаленный) заметно отличается, хотя полное значение магнитного момента лишь незначительно выше и составляет 0.93 μ_B. В данном случае, спиновый момент снижается до величины 0.84 μ_B, при этом орбитальный момент возрастает в три раза, до значения 0.09 μ_B, соответственно, их отношение становится равным 0.11. Такая экспериментально наблюдаемая разница связана с особенностями кристаллической структуры двух образцов, получающейся при отжиге и закалке.

На *Рисунке 50* представлены кривые намагничивания Rh, измеренные с помощью XMCD, то есть изменения интенсивности XMCD сигнала на L_2 краю поглощения Rh в зависимости от приложенного магнитного поля.

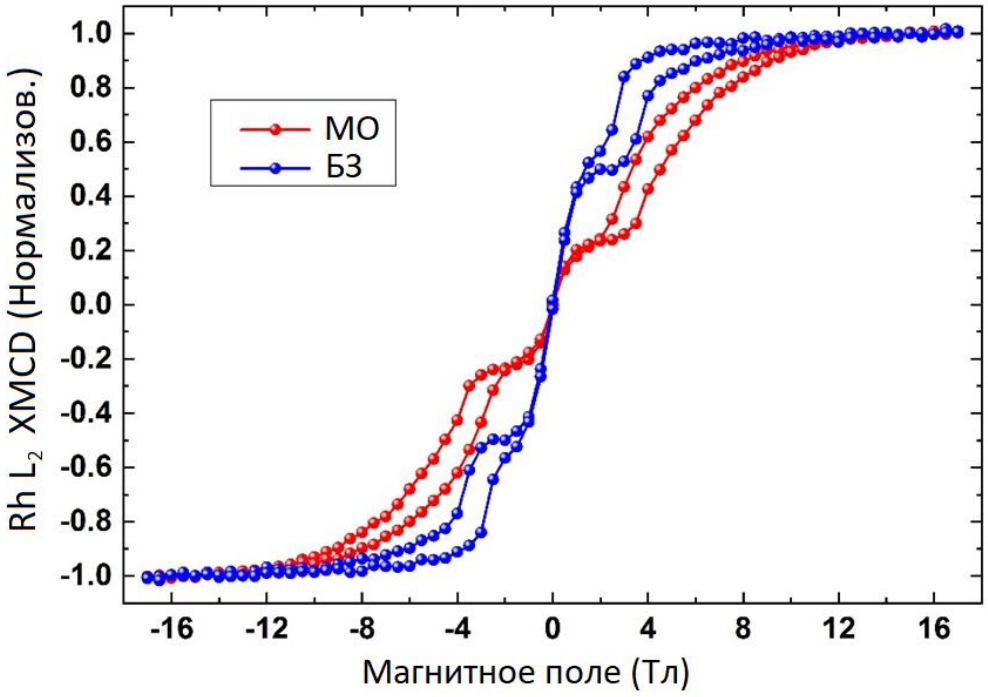


Рисунок 50. Полевые зависимости намагниченности атома Rh, полученные методом XMCD при комнатной температуре в полях до 17 Тл в образцах $Fe_{49}Rh_{51}$.

Магнитный момент родия в обоих образцах изменяется, в целом повторяя поведение макроскопических кривых намагниченности объемных образцов того же состава (*Рисунок 45*), при этом, наблюдается ряд дополнительных метамагнитных переходов. Соответствие микро- и макроскопических кривых намагниченности подтверждает гипотезу о том, что магнитные моменты Rh возникают в результате индуцированного обменного взаимодействия с соседними магнитными моментами атомов железа. Наличие ферромагнитного вклада при комнатной температуре (20% в образце 1 и ~ 50% - в образце 2) может быть интерпретировано как результат неоднородности образцов из-за разницы кристаллической структуры.

Влияние метода плавки на магнитотепловые свойства

Магнитоструктурный фазовый переход в объемных сплавах FeRh, полученных методом дуговой плавки, может проявлять плохую воспроизводимость. Для лучшего понимания условий синтеза, которые могут обеспечить воспроизводимые характеристики фазового перехода, при аналогичных условиях отжига, но методом индукционной плавки, были изготовлены сплавы $Fe_{100-x}Rh_x$ с x= 50, 50.5 и 51, на которых изучались различные магнитотепловые свойства.

Большинство из особенностей фазового перехода в сплавах железо-родий (начальная и конечная температура, форма и резкость, суммарный скачок намагниченности

ΔM, температурный гистерезис) получены из температурных зависимостей намагниченности $M(T)$. В настоящей работе они были измерены при нагреве и охлаждении в магнитном поле 5 мТл и 2 Тл (далее $M(T)^{5мТл}$ и $M(T)^{2Тл}$, соответственно, *Рисунок 51(а)*). На *Рисунке 51(б)* показаны производные намагниченности по температуре dM/dT(T), нормированные на максимальное значение, а также критерии, используемые для полуколичественной оценки скачка намагниченности ΔM и ширины $\Delta T_{шир}$ фазового перехода. При конкретном значении внешнего магнитного поля температурная ширина перехода может быть оценена из полной ширины на полувысоте зависимостей производных dM/dT(T), то есть $\left|dM/dT\right|^{5\text{ мТл}}_{ПШПВ}$ и $\left|dM/dT\right|^{2Тл}_{ПШПВ}$.

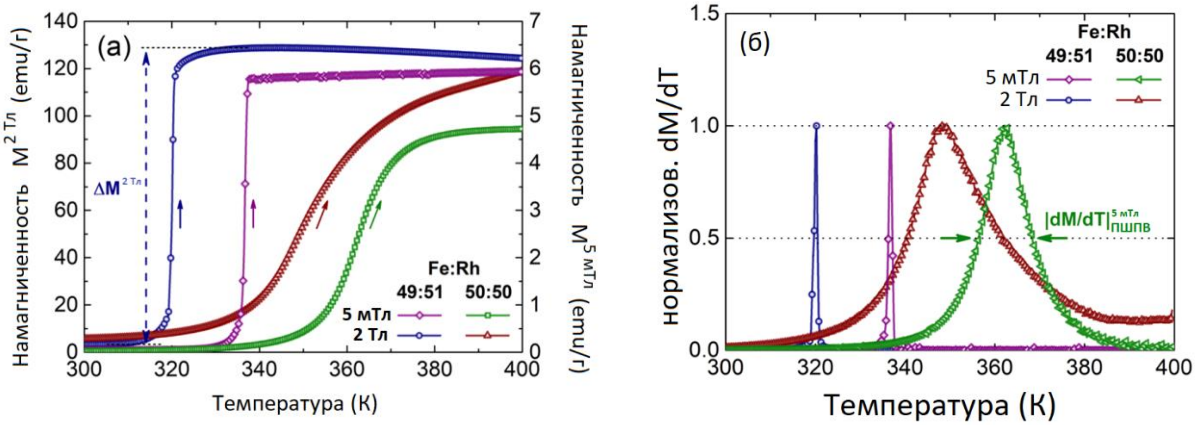


Рисунок 51. (а) Температурные зависимости намагниченности $M(T)^{5мТл}$ и $M(T)^{2Тл}$ в окрестности фазового перехода АФМ-ФМ объемных образцов $Fe_{100-x}Rh_x$, где x= 50 и 51 (а), производные намагниченности по температуре dM/dT(T), нормированные на соответствующее максимальное значение; (б) *Критерии для получения характеристик перехода обозначены стрелками.*

Дуговая и индукционная плавки – два метода получения объемных сплавов железо-родий, при этом первый способ гораздо чаще применяется в лабораторных условиях из-за своей доступности, простоты и низкой стоимости. Однако после плавки требуется длительный высокотемпературный термический отжиг в вакууме или атмосфере инертного газа для получения образцов с высокоупорядоченной кристаллической структурой типа CsCl. Это условие необходимо для существования резкого АФМ-ФМ перехода в сплаве. При этом, если сравнить результаты, полученные различными исследовательскими группами, при использовании метода дуговой плавки, например, для получения состава сплава $Fe_{48}Rh_{52}$ [115,454,491], можно заключить, что характерные особенности фазового перехода сильно меняются даже при использовании одного и того же метода плавки.

Естественно, более существенные различия ожидаются при получении одного и того же состава двумя различными методами плавки.

Так, в настоящей работе объемные сплавы $Fe_{100-x}Rh_x$ с x=50 и 51 были изготовлены методом дуговой плавки с последующим термическим отжигом. Для получения наилучшей исходной однородности образцы переворачивали и плавили 5 раз. На *Рисунке 52* представлены температурные зависимости намагниченности $M(T)^{2Тл}$ после охлаждения в нулевом поле (ZFC) и охлаждения в поле (FC) нескольких срезов одного и того же образца, полученного методом дуговой плавки, после отжига в течение 48 часов при температуре 1273 К и быстрой закалки в воде.

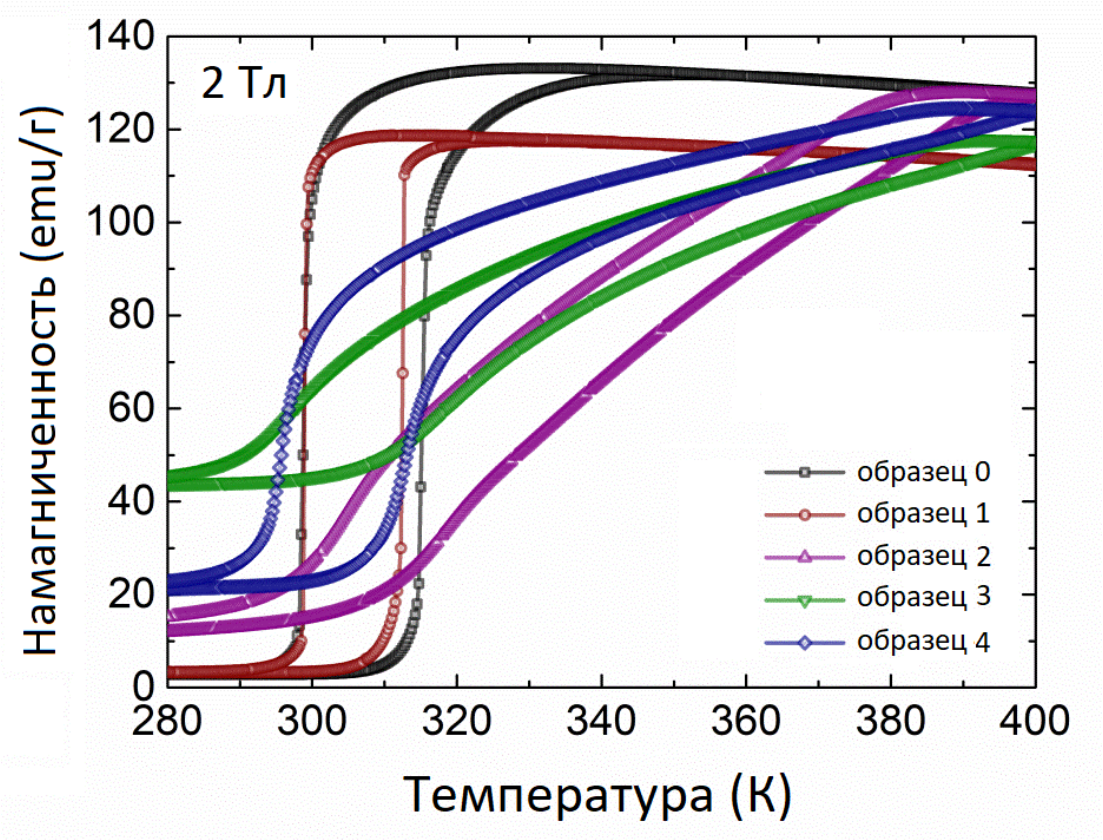


Рисунок 52. Температурные зависимости намагниченности $M(T)^{2Тл}$ нескольких срезов одного и того же образца $Fe_{49}Rh_{51}$, полученного методом дуговой плавки, после отжига в течение 48 часов при температуре 1273 К и быстрой закалки в воде.

В области фазового перехода образцы сильно отличаются друг от друга, то есть при термическом отжиге после дуговой плавки не удалось добиться однородного распределения железа и родия в микроскопическом масштабе.

Основное преимущество метода индукционной плавки заключается в лучшей исходной химической однородности, которую можно получить в свежеприготовленном сплаве благодаря перемешивающему действию вихревых токов на расплав, что является

благоприятным условием для установления высокой степени структурного и химического порядка в структуре типа B2 после термического отжига.

Таким образом, в настоящей работе дополнительно к ранее изученным образцам, полученным методом дуговой плавки, были изготовлены объемные сплавы номинального состава $Fe_{100-x}Rh_x$ с x = 50, 50.5 и 51 ат. % методом индукционной плавки из аналогичных исходных материалов, описанных выше в настоящей работе. Сначала с помощью пресс-формы были получены диски родия диаметром 3 мм, который были переплавлены методом дуговой плавки в атмосфере аргона. Далее к сплаву добавили соответствующее количество железа, оба элемента были переплавлены методом дуговой плавки. Таким образом полученные таблетки сплава впоследствии трижды переплавили методом индукционной плавки в атмосфере аргона в кварцевом тигле с покрытием из нитрида бора. Масса исходных таблеток, полученных дуговой плавкой, и конечных образцов, полученных методом индукционной плавки, оставалась постоянной, что свидетельствует о сохранении общего номинального состава. Таким образом изготовленные объемные сплавы были завернуты в тонкую танталовую фольгу толщиной 0.0127 мм, чистотой 99.95 % (Alfa Aesar Chemicals), запаяны в кварцевые ампулы под вакуумом и в течение 48 часов отжигались при температуре 1273 К; отжиг прерывался закалкой в ледяной воде. После термообработки образцы были разрезаны на несколько частей с помощью низкоскоростной алмазной дисковой пилы.

Магнитные и калориметрические измерения выполнялись на оборудовании и по методикам, аналогичным описанном выше. Начальная и конечная температуры фазовых переходов АФМ-ФМ и ФМ-АФМ определялись экстраполяцией и обозначены как $АФ_н$ и $АФ_к$, $ФА_н$ и $ФА_к$ для переходов АФМ→ФМ и ФМ→АФМ, соответственно. Температурный гистерезис фазового перехода определялся как $\Delta T_{гист} = АФ_к - ФА_н$. Кроме того, были получены магнитотепловые характеристики изготовленных образцов: изменение магнитной части энтропии по данным полевых зависимостей намагниченности, хладоемкость сплава, рассчитанная тремя способами, описанными выше, потери на гистерезис, адиабатическое изменение температуры (МКЭ), измеренное прямым методом. Для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ зависимость $\Delta T_{адиаб}(T)$ измерялась для обоих направлений фазового перехода, для $Fe_{50}Rh_{50}$ – только для перехода АФМ→ФМ, что связано с техническими ограничениями экспериментальной установки и особенностями протокола измерений, требующими нагрева на 50-70 К от температуры центра фазового перехода.

Температурные зависимости намагниченности в магнитном поле 2 Тл для образцов составов 49:51, 49.5:50.5 и 50:50 представлены на *Рисунке 53*.

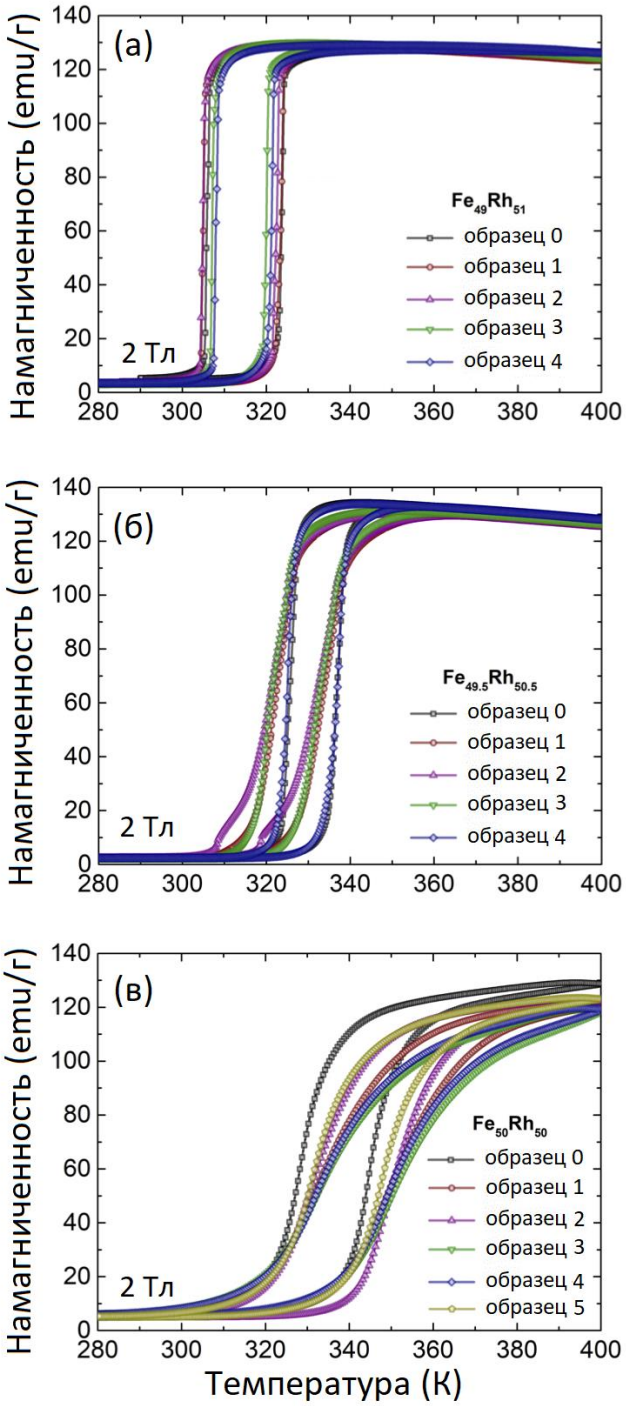


Рисунок 53. Температурные зависимости M(T), измеренные при охлаждении в нулевом и поле 2 Тл для разных кусков, вырезанных из одного и того же образца состава $Fe_{49}Rh_{51}$ (а), $Fe_{49.5}Rh_{50.5}$ (б) и $Fe_{50}Rh_{50}$ (в), полученных методом индукционной плавки.

Наблюдается одинаковая степень резкости фазового перехода и повторяемость формы зависимостей для образцов состава 49:51, достаточная повторяемость (расхождение 1-3 %) наблюдается в образца 49.5:50.5, но для образцов 50:50 величина скачка намагниченности ΔM отличается примерно на 10% при 400 К, и переход происходит в самом широком температурном интервале среди трех рассматриваемых составов. Для состава 50:50

величина $\left|{dM}/{dT}\right|^{H}_{\text{ПШПВ}}$ составляет ~ 12 K и ~ 21 K при 5 мТл и 2 Тл, соответственно, что предполагает низкие значения изменения магнитной части энтропии в данном образце сплава. Отсюда следует, что для образцов состава 49:51 и 49.5:50.5: (а) структура типа B2 имеет гораздо более однородное химическое и структурное упорядочение на микроскопическом уровне по сравнению с образцом состава 50:50; (б) однородное упорядочение на микроскопическом уровне труднее получить для образца 50:50 (с учетом полностью аналогичной процедуры изготовления всех трех составов).

Исходя из такого предварительного анализа, для дальнейших исследований были выбраны отдельные срезы образцов 50:50 и 49:51. На *Рисунке 54* представлены результаты измерений температурных зависимостей намагниченности в полях 5 мТл и 2 Тл, а также кривые, полученные методом дифференциальной калориметрии.

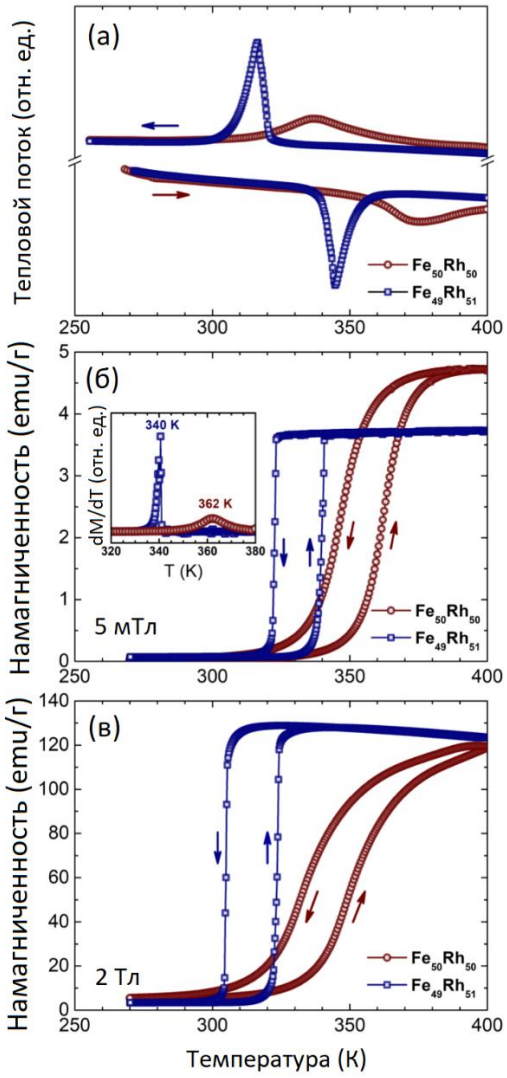


Рисунок 54. Температурные зависимости потока тепла, полученные методом дифференциальной калориметрии (а), ZFC-FC температурные зависимости

*намагниченности M(T) в магнитном поле 5 мТл (*б*) и 2 Тл (*в*) для объемных образцов $Fe_{50}Rh_{50}$ и $Fe_{49}Rh_{51}$.*

В *Таблице 9* представлены основные параметры, характеризующие фазовый переход.

Таблица 9. Начальные и конечные температуры перехода АФМ-ФМ и ФМ-АФМ, температурный гистерезис ($\Delta T_{гист}$), скачок намагниченности в магнитном поле 2 Тл (ΔM), значения производной намагниченности $\left|{}^{dM}/_{dT}\right|^{5\text{ мТл}}_{\text{ПШПВ}}$, $\left|{}^{dM}/_{dT}\right|^{2\text{Тл}}_{\text{ПШПВ}}$, соответствующие переходу АФМ-ФМ, сдвиг положения фазового перехода в зависимости от изменения магнитного поля ($\Delta dT_{пер}/dH$) в объемных сплавах $Fe_{50}Rh_{50}$ и $Fe_{49}Rh_{51}$.

Образец	**Экспер. метод**	**$АФ_н$ (К)**	**$АФ_к$ (К)**	**$ФА_н$ (К)**	**$ФА_к$ (К)**	**$\Delta T_{гист}$ (К)**	**$\Delta M^{2Тл}$ (А м^2 кг$^{-1}$)**	**$\left|{}^{dM}/_{dT}\right|^{2\text{ Тл}}_{\text{ПШПВ}}$ (К)**	**$\left|{}^{dM}/_{dT}\right|^{5\text{ мТл}}_{\text{ПШПВ}}$ (К)**	**$\Delta dT_{пер}/dH$ (КТ$^{-1}$)**
$Fe_{50}Rh_{50}$	Дифф. калорим.	351	394	373	316	21	-	-	-	
	$M(T)^{5мТл}$	353	372	358	336	14	119	21	12	4.5
$Fe_{49}Rh_{51}$	Дифф. калорим.	339	355	321	307	34	-	-	-	
	$M(T)^{5мТл}$	339	341	323	322	18	129	1	1	8.0

Начальные и конечные температуры перехода по данным дифференциальной калориметрии и намагниченности демонстрируют хорошее соответствие. Фазовый переход в образце 49:51 происходит при более низкой температуре, в узком температурном интервале (5-6 K против 60-80 K) и с более высоким значением скачка намагниченности (129 против 119 А м^2 кг$^{-1}$ в магнитном поле 2 Тл) по сравнению с образцом состава 50:50. При этом согласно теоретическим расчетам [448] наилучшие магнитокалорические свойства ожидаются для состава 50:50, однако этот сплав довольно неоднороден, как видно из ширины фазового перехода и температур его начала и окончания. Таким образом, продемонстрирована высокая чувствительность характеристик фазового перехода в почти эквиатомных сплавах FeRh к условиям синтеза.

На *Рисунке 55* представлены зависимости рассчитанных значений $\Delta S_M(T)$ и экспериментальные значения адиабатического изменения температуры $\Delta T_{адиаб}(T)$.

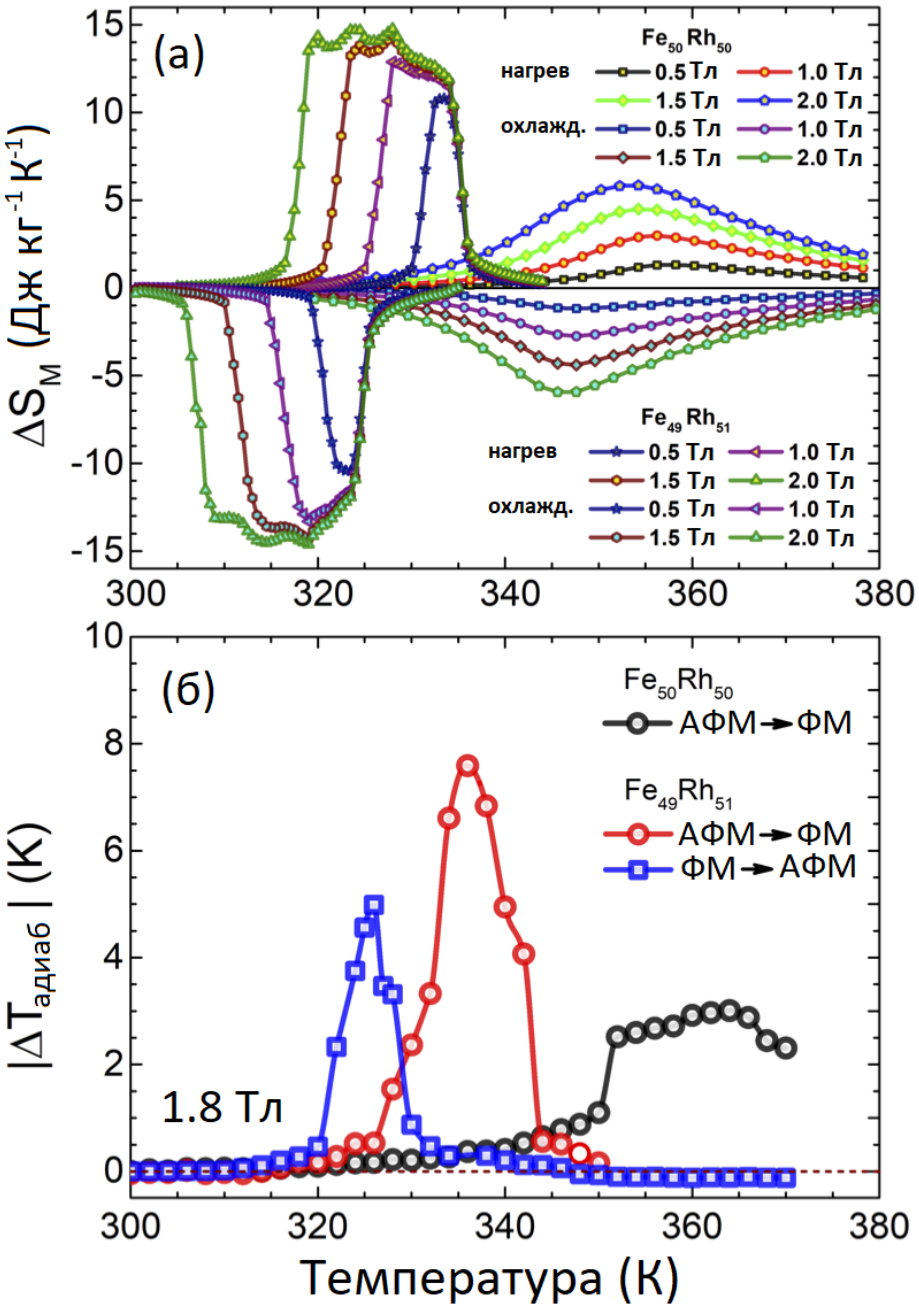


Рисунок 55. (а) Температурные зависимости изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(\mathrm{T})$, *рассчитанные для изменения магнитного поля от 0.5 до 2 Тл, полученные из температурных зависимостей намагниченности для обоих направлений фазового перехода АФМ→ФМ и ФМ→АФМ в образцах* $Fe_{50}Rh_{50}$ *и* $Fe_{49}Rh_{51}$. (б) *Температурные зависимости адиабатического изменения температуры (МКЭ)* $\Delta T_{\text{адиаб}}(\mathrm{T})$ *в магнитном поле 1.8 Тл для обоих направлений фазового перехода АФМ→ФМ и ФМ→АФМ в образце* $Fe_{49}Rh_{51}$ *и для фазового перехода АФМ→ФМ в образце* $Fe_{50}Rh_{50}$.

Магнитокалорические характеристики образцов состава $Fe_{49}Rh_{51}$ и $Fe_{50}Rh_{50}$ представлены в *Таблице 10* и *11*, соответственно.

Таблица 10. Магнитокалорические характеристики объемных образцов сплава $Fe_{49}Rh_{51}$, полученного методом индукционной плавки.

$Fe_{49}Rh_{51}$	**АФМ→ФМ (при нагреве)**				**ФМ→АФМ (при охлаждении).**			
ΔH (Тл)	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**
$\Delta S_M^{пик}$ *(Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$)*	10.8	12.9	14.4	14.8	10.4	13.3	14.3	14.6
RC-1 (Дж кг$^{-1}$)	45	112	187	253	45	113	186	254
RC-2 (Дж кг$^{-1}$)	38	99	164	228	39	98	165	230
$\delta T_{ПШПВ}$ *(К)*	4	8	13	17	4	9	13	18
$T_{гор}$ *(К)*	335	335	335	335	325	325	325	325
$T_{хол}$ *(К)*	331	327	322	318	321	316	312	307
RC-3 (Дж кг$^{-1}$)	25	73	128	182	26	70	127	184
$\delta T_{ПШПВ}^{RC-3}$ *(К)*	3	6	11	15	4	7	11	16
$T_{гор}^{RC-3}$ *(К)*	335	334	334	334	325	324	324	324
$T_{хол}^{RC-3}$ *(К)*	332	328	323	319	321	317	313	308

Таблица 11. Магнитокалорические характеристики объемных образцов сплава $Fe_{50}Rh_{50}$, полученного методом индукционной плавки.

$Fe_{50}Rh_{50}$	**АФМ→ФМ (при нагреве)**				**ФМ→АФМ (при охлаждении).**			
ΔH (Тл)	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**	**0.5**	**1.0**	**1.5**	**2.0**
$\Delta S_M^{пик}$ *(Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$)*	1.3	3.0	4.5	5.8	1.2	2.7	4.4	5.9
RC-1 (Дж кг$^{-1}$)	35	78	123	171	33	76	117	159
RC-2 (Дж кг$^{-1}$)	27	60	96	134	26	58	89	123
$\delta T_{ПШПВ}$ *(К)*	27	26	28	29	28	28	27	27
$T_{гор}$ *(К)*	376	373	371	370	366	366	364	363
$T_{хол}$ *(К)*	349	347	344	341	338	338	337	336
RC-3 (Дж кг$^{-1}$)	18	39	62	85	18	38	59	81
$\delta T_{ПШПВ}^{RC-3}$ *(К)*	30	28	27	29	33	29	29	31
$T_{гор}^{RC-3}$ *(К)*	378	374	371	370	370	366	366	366
$T_{хол}^{RC-3}$ *(К)*	348	346	344	341	337	337	337	335

Зависимость $\Delta S_M(T)$ в магнитном поле 0.5 Тл для сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ значительно уже, при этом значение $\Delta S_M^{пик}$ в образце данного состава гораздо выше по сравнению со сплавом $Fe_{50}Rh_{50}$ (10.8 против 1.3 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$); кроме того, в поле выше 1 Тл форма зависимости становится плоской, что увеличивает хладоемкость и диапазон рабочих температур $\delta T_{ПШПВ}$. Удельное значение изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{пик}/\Delta H$ в относительно низком магнитном поле (0.5 Тл) достигает 21.6 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ Т$^{-1}$, что значительно выше найденного

ранее для того же состава сплава (~12 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ Т$^{-1}$ [76]) и аналогично полученному выше в настоящей работе для быстро закаленного объемного сплава, полученного дуговой плавкой (21.0 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ Т$^{-1}$). В поле 2 Тл величина $\Delta S_M^{\text{пик}}$ в образцах состава $Fe_{49}Rh_{51}$ и $Fe_{50}Rh_{50}$ достигает значений 14.8-14.6 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$ и 5.8-5.9 Дж кг$^{-1}$ К$^{-1}$, соответственно. Значение, определенное для образца 49:51, является одним из самых высоких, зарегистрированных в мировой литературе для данного стехиометрического состава сплава. На экспериментальных зависимостях ΔT_{ad}(Т) также обнаружены существенные различия. Образец состава 49:51 показывает максимальные значения ΔT_{ad} 7.6 К и 5 К при изменении магнитного поля 1.8 Тл для переходов АФМ-ФМ и ФМ-АФМ, соответственно. Величина МКЭ в образце состава 50:50 примерно в 2 раза меньше и составляет около 3 К в поле 1.8 Тл. Кривые $Fe_{49}Rh_{51}$ демонстрируют узкий пик с $\delta T_{\text{ПШПВ}}$= 10 К при переходе АФМ→ФМ, в то время как $\delta T_{\text{ПШПВ}}$ = 6 К при переходе ФМ→АФМ. При этом в образце $Fe_{50}Rh_{50}$ пик чрезвычайно широкий ($\delta T_{\text{ПШПВ}}$ больше 20 К). Полученный результат полностью соответствует данным измерений $M(T)$ в этих образцах. В сплаве $Fe_{49}Rh_{51}$ наблюдается температурный гистерезис МКЭ величиной 11 К в зависимости от направления перехода.

Таким образом, сплавы разного состава отличаются различающимся метамагнитным поведением, а также различным сдвигом температуры перехода при изменении магнитного поля (*Таблица 9*).

Полевые зависимости намагничивания/размагничивания $M(H)$, измеренные при температурах в окрестности фазового перехода (оба направления), представлены на *Рисунке 56*.

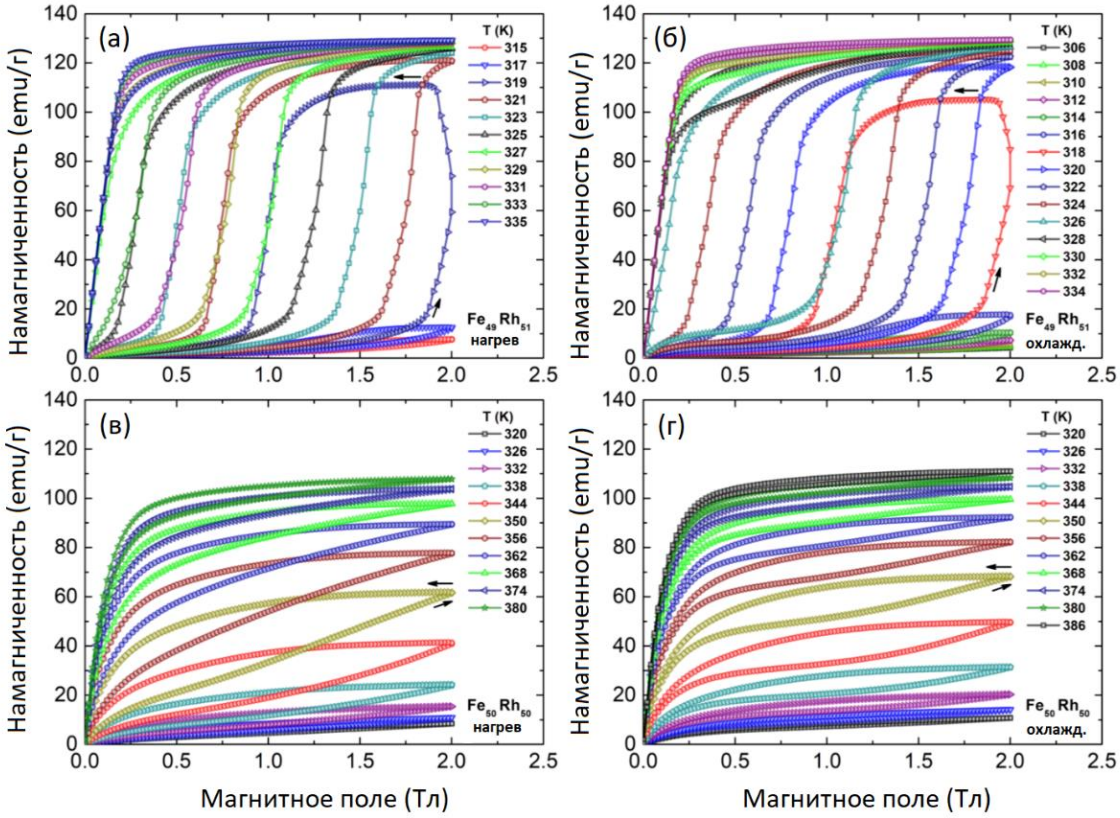


Рисунок 56. Изотермические полевые зависимости намагниченности при температурах вблизи фазовых переходов АФМ-ФМ (нагрев) и ФМ-АФМ (охлаждение) в максимальном поле 2 Тл в объемных образцах сплавов $Fe_{49}Rh_{51}$ [(а) и (б)] и $Fe_{50}Rh_{50}$ [(в) и (г)].

Из измеренных кривых *M(H)* для образца состава 49:51 можно определить значение критического магнитного поля $H_{кр}$, выше которого процессы зарождения и роста ФМ фазы (при нагреве) происходят лавинообразно в большом объеме образца, приводя к резкому изменению намагниченности; оно было приблизительно определено простой экстраполяцией, а резкое изменение намагниченности позволяет предположить, что оно имеет узкое распределение. Для обратного перехода ФМ-АФМ его можно было определить только в диапазоне температуре от 318 до 327 K (*Рисунок 57*).

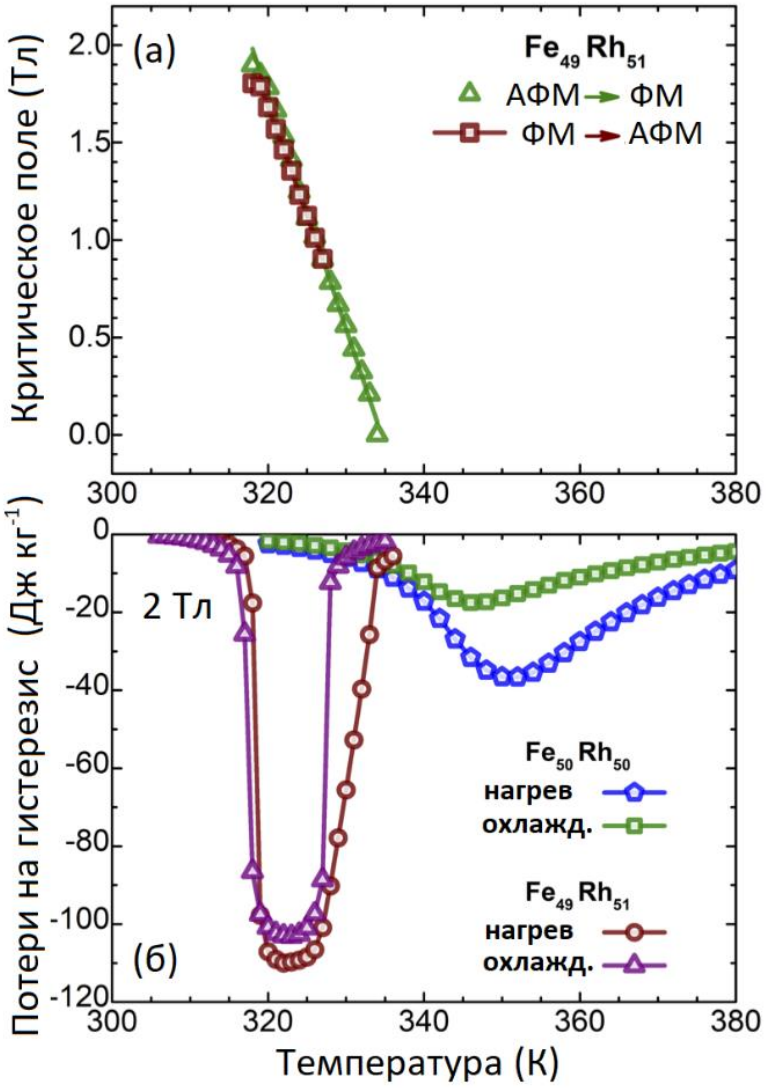


Рисунок 57. (а) Зависимость критического поля, при котором происходит фазовый переход АФМ-ФМ (при нагреве) и ФМ-АФМ (при охлаждении) $H_{кр}(T)$ в объемном образце сплава $Fe_{49}Rh_{51}$. (б) Температурная зависимость потерь, связанных с магнитным гистерезисом, в образцах $Fe_{50}Rh_{50}$ и $Fe_{49}Rh_{51}$ для обоих направлений фазового перехода.

Критическое поле линейно уменьшается при увеличении температуры фазового перехода со скоростью 0.12 Тл K^{-1}. Напротив, для образца состава 50:50 зависимости *M(H)* показывают, что намагниченность плавно и постепенно увеличивается при увеличении поля, зависимость $H_{кр}(T)$ не может быть определена. Такое поведение указывает на то, что влияние магнитного поля на переход в сплаве данного состава слабое. Оно соответствует широкой форме зависимости *M(T)*, которая связана со слабым химическим и кристаллографическим порядкам структуры B2. Данное обстоятельство приводит к различным максимальным и средним потерям, связанным с гистерезисом (т.е. большим и малым для образцов 49:51 и 50:50, соответственно). Соответствующие температурные зависимости представлены на *Рисунке 57(б)*. Максимальные значения потерь составляют

110 Дж кг$^{-1}$ и 103 Дж кг$^{-1}$ для переходов АФМ-ФМ и ФМ-АФМ в образце $Fe_{49}Rh_{51}$, соответственно, и 37 Дж кг$^{-1}$ и 18 Дж кг$^{-1}$ образце $Fe_{50}Rh_{50}$. Усредненные значения потерь составляют 87 Дж кг$^{-1}$ и 85 Дж кг$^{-1}$ для переходов АФМ-ФМ и ФМ-АФМ в образце $Fe_{49}Rh_{51}$, соответственно, и 28 Дж кг$^{-1}$ и 13 Дж кг$^{-1}$ образце $Fe_{50}Rh_{50}$.

Влияние дефектов структуры и стехиометрического состава на магнитотепловые свойства

Исходя из полученных результатов, а также согласно теории [448] о существенном влиянии дефектов на магнитотепловые свойства, в частности, МКЭ, сплавов семейства железо-родий, в настоящей работе предложена эмпирическая модель и проведены прямые измерения МКЭ, характеризующие и объясняющие влияние дефектов кристаллической структуры на положение температуры перехода и величину МКЭ в бинарном сплаве железо-родий.

Как уже отмечалось выше, фазовый переход в сплавах FeRh является результатом взаимодействия спиновой и кристаллической подсистем сплава. Соответственно, незначительные изменения стехиометрического состава могут оказывать влияние на этот тонкий баланс взаимодействий. В соответствии с этим в настоящей работе в рамках теории разупорядоченных локальных моментов [418,504] сплав FeRh, близкий к эквиатомному составу, рассматривается как идеально упорядоченная структура B2 состава Fe(100-x)Rh(x) – Rh(100-y)Fe(y), где x и y имеют малые значения. При таком рассмотрении содержание атомов железа в сплаве определяется как c = (100-x+y)/2, и параметр дальнего порядка S = 1-y/100. Для данного стехиометрического состава и заданных параметров c, y свободная энергия сплава записывается в виде:

$$F(c,y,H,T) = U\left(c,y,m_f,m_a\right) - T\left(S_M\left(m_f,m_a,T\right) + S_{\text{реш}}(T)\right) - Hm_f, \qquad (46)$$

где U - внутренняя энергия магнитной системы, S_M - магнитный вклад в энтропию, $S_{\text{реш}}$ – решеточный вклад, H – магнитное поле, m_f – параметр ферромагнитного порядка (пропорционален суммарной намагниченности), m_a – параметр антиферромагнитного порядка. В случае только АФМ упорядочения AFM m_a=1, m_f=0, в случае только ФМ – m_a=0, m_f=1, в ПМ состоянии при высоких температурах оба параметра равны нулю.

Внутренняя энергия определяется соотношением:

$$U\left(c,y,m_f,m_a\right) = -\left(e_f m_f^2 + e_{af} m_a^2 + g_f m_f^4 + g_{af-f} m_f^2 m_a^2 + g_a m_a^4\right), \qquad (47)$$

где (в мэВ) e_f = 100 + 4.80(c – 50) + 6.94y, e_a = 88 – 1.05(c – 50) + 2.8y, g_f = - 23, $g_{af\text{-}f}$ = 18 and g_a = 36. Значения m_f и m_a взяты из формулы (*46*) при условии минимума свободной

энергии. Данная модель используется в настоящей работе для анализа экспериментальных измерения МКЭ.

Для указанных целей был изготовлен объемный образец бинарного сплава $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ (Department of Advanced Physics, Hirosaki University, Япония) из высокочистых металлов Fe, Rh. Исходные металлы чистотой 99.9 ат. % сплавлялись в атмосфере аргона при давлении 0.09 МПа. Температура плазменной дуги достигала 15 000 К. Перед плавкой порошок родия покрывали железом. Первая плавка была выполнена при низком токе, а следующие четыре – при высоких значениях тока. Увеличение тока дуги способствует конвекции расплавленного сплава. Переворачивание образца после каждой плавки делает его более однородным. Химический состав образца $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ был определен методом рентгеноспектрального микроанализа (ЕРМА). Целевое значение стехиометрического состава было установлено $Fe_{50}Rh_{50}$, так как эмпирическая модель разрабатывалась именно для эквиатомного сплава.

Из слитка в форме эллипсоида вращения были вырезаны образцы, которые отжигались в вакууме при температуре 1273 К в течение 24 ч с последующей быстрой закалкой в воде комнатной температуры. В каждом образце отмечается наличие около 7% фазы ГЦК, соответственно, АФМ и ФМ фазы занимают ~93% объема.

В настоящей работе используется предложенный ранее в работах с участием автора [46,53,419] протокол воспроизводимых измерений намагниченности и МКЭ для учета влияния гистерезиса при фазовом переходе первого рода АФМ-ФМ, который включает в себя две схемы проведения измерений для нагрева и охлаждения.

Структура образца $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ была изучена на рентгеновском дифрактометре M18XHF-SRA, MAC Science Co. Ltd.) (*Рисунок 58*). В данной измерительной системе измеренный параметр решетки a определяется через постоянную решетки a_0, эмпирический коэффициент K и угол рассеяния θ: $a = a_0 + a_0 K \cos 2\theta$. В результате экстраполяции значение параметра решетки составило 2.974 ± 0.004 Å.

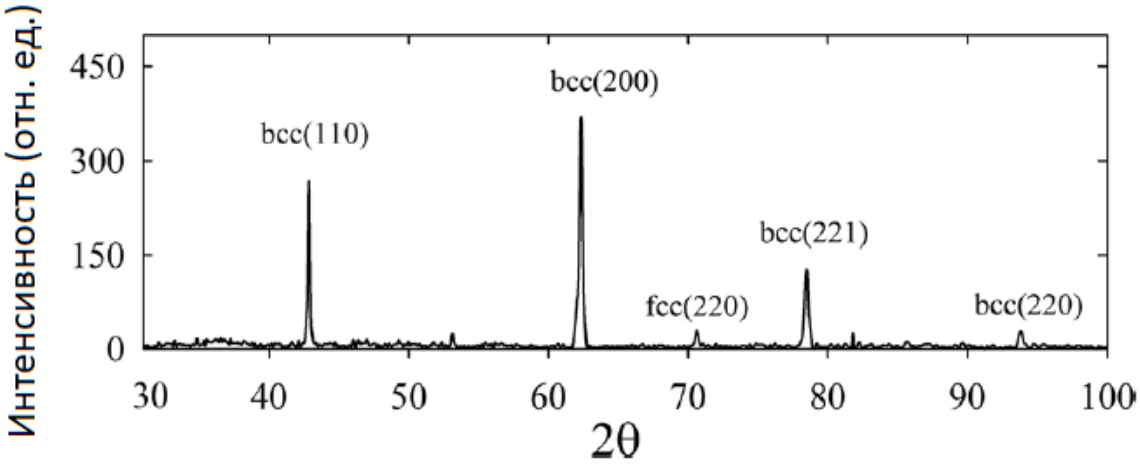


Рисунок 58. Результаты рентгеновской дифракции на образце $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$.

Из значений интенсивности рассеяния рентгеновского излучения может быть определен параметр дальнего порядка $S = \frac{f_{Fe}-f_{Rh}}{f_{Fe}+f_{Rh}}\sqrt{\frac{I_S}{I_f}} = 0.980$, где f_{Fe} и f_{Rh} – атомные факторы рассеяния железа и родия, I_S и I_f – интенсивности рассеяния сверхструктурного рефлекса и основного рефлекса, соответственно.

На *Рисунке 59 (а)* показаны температурные зависимости МКЭ ΔT в поле 1.8 Тл. Сплав проявляет отрицательный магнитокалорический эффект с максимумом при 323.5 K. Как температура, в которой наблюдается максимум МКЭ $\Delta T(T)$, так и температура перехода $T_{пер}$ находятся в хорошем согласии с данными намагниченности (Глава 4, *Рисунок 84*). *Рисунок 59(б) – (г)*: (б) ниже $T_{пер}$ (314 K), где наблюдается значительная величина МКЭ; (в) вблизи $T_{пер}$ (324 K), где МКЭ достигает максимума; (г) выше $T_{пер}$, где МКЭ все еще наблюдается (330 K).

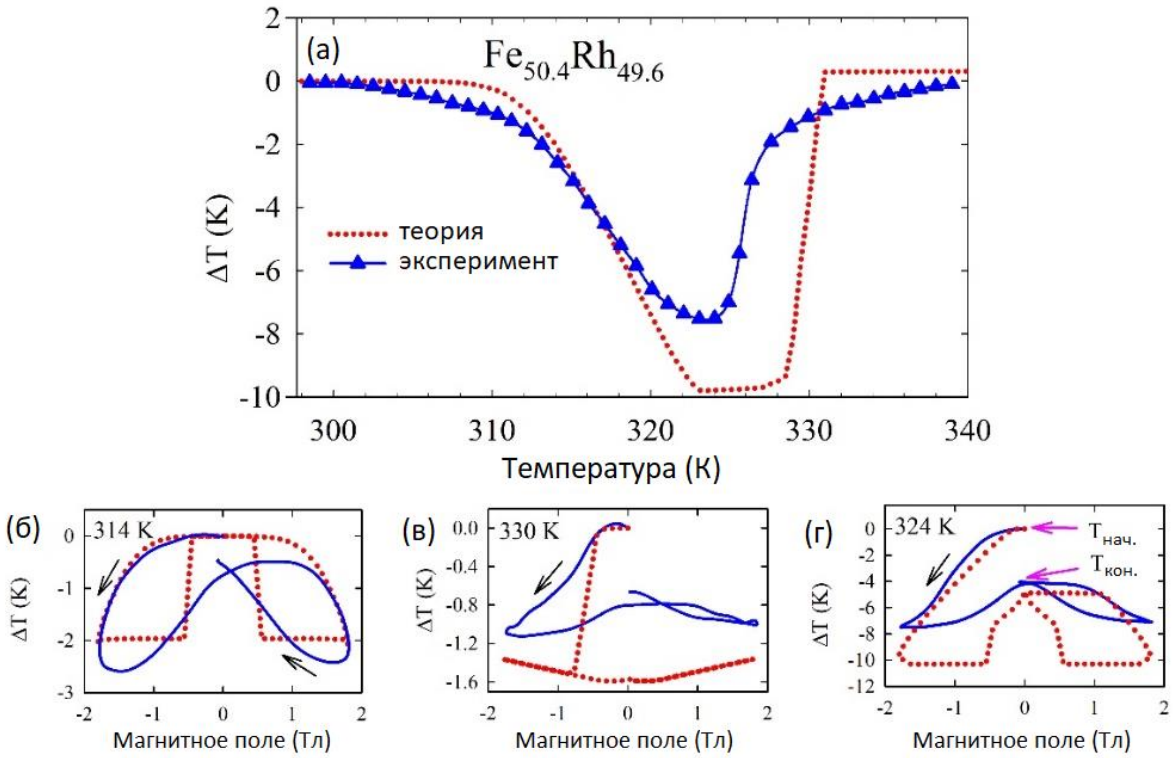


Рисунок 59. (а) Температурные зависимости МКЭ ΔT(T) для образца $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ в поле 1.8 Тл и полевые зависимости ΔT(H) для одного цикла магнитного поля (от 0→+1.8 Тл→0→-1.8 Тл→0) при температурах (б) 314 K, (в) 324 K и (г) 330 K. Черные стрелки обозначают направление изменения температуры, фиолетовые стрелки на рисунке (с) показывают температуру образца в начальный ($T_{нач}$) и конечный ($T_{кон}$) моменты времени приложения магнитного поля. Пунктирная линия – результаты теоретического моделирования. [53,419]

Перед началом измерений образец находился в нулевом магнитном поле, затем поле увеличивалось со скоростью 1 Тл/с до -1.8 Тл, что вызвало падение температуры образцы из-за отрицательного МКЭ. Затем магнитное поле уменьшалось до нуля с той же скоростью, что сопровождалось повышением температуры образца. После этого поле вновь увеличивалось до +1.8 Тл с уменьшением температуры образца. По достижении максимального значения поля +1.8 Тл, поле вновь снижалось до нуля (при температуре T_{FIN}).

В магнитных холодильниках на рабочее тело действует циклично изменяющееся магнитное поле. В работе [505] показано, что при многократных циклах (1000-3000 циклов) изменения магнитного поля величина МКЭ в сплаве $Fe_{48}Rh_{52}$ уменьшается. Уменьшение эффективности охлаждения (величины МКЭ) за один цикл изменения магнитного поля впервые в мире было отмечено в сплавах Гейслера [506,507], что в случае этих материалов

объяснялось необратимым характером фазовой трансформации, индуцированной магнитным полем, а также близостью температуры мартенситного превращения и температуры Кюри аустенитной фазы. В дальнейшем аналогичный эффект наблюдался в сплавах FeRh, LaFeSi [76,508]. Авторы заключили, что это обусловлено наличием области сосуществования двух фаз, в которой объемная доля каждой фазы зависит от тепловой и магнитной истории.

Экспериментальные результаты для бинарного сплава железо-родий объясняются в рамках предлагаемой в настоящей работе теоретической модели. Значение *c* (содержание атомов железа) составляет 50.4%. Также предполагается, что параметр дальнего порядка $S=1-y$, близок к единице с незначительными отклонениями химического состава, которые моделируются с помощью распределения Гаусса так, чтобы среднее значение *S* составляло 0.985 с параметром ПШПВ 0.004. Величина МКЭ ΔT рассчитывалась для каждого значения *S* и затем усреднялась по всему набору химических составов сплава. Выбор среднего значения *S,* равного 0.985 (максимально близко к экспериментальной оценке 0.980) позволил получить положение пика МКЭ в хорошем согласии с экспериментальными данными, однако теоретическое значение величины эффекта оказалось на 20 % больше (*Рисунок 59(а)*). Резкое (в отличие от плавного экспериментального) уменьшение теоретической величины $\Delta T(T)$ за пределами температурного интервала 310 K ÷ 330 K объясняется аналогично.

Далее в настоящей работе предложен механизм, который объясняет поведение МКЭ в цикле изменения магнитного поля. Предполагается, что в сплаве железо-родий существует слабый динамический магнитный отклик дальнего порядка, который может быть смоделирован следующим образом. Его изменение во времени настолько медленно, что в каждый момент времени t_i можно считать термодинамическое равновесие достигнутым, а параметры ферро- и антиферромагнитного порядков, $m_f(t_i)$ и $m_a(t_i)$, усредненные по химическим составам, и значение МКЭ ΔT для каждого значения магнитного поля (t_i) известными. Наличие такого отклика приводит к появлению дополнительного к внешнему полю $H(t_i)$ эффективного магнитного поля $H_{эфф} = Cm_f(t_{i-1})$, которое зависит от значения общей намагниченности, при этом феноменологический параметр C=3.8 Тл. Добавление этого простого динамического эффекта в теоретическую модель позволяет качественно правильно описать зависимости, наблюдаемые экспериментально (*Рисунок 59(б),(в)* и *(г)*).

На экспериментальных зависимостях $\Delta T(H)$ наблюдается гистерезис при изменении магнитного поля (около 1.2 Тл) и невозвращение температуры образца к начальному

значению после одного цикла изменения магнитного поля. Эффект «невозвращения» наблюдается для всех температур в диапазоне 300 – 340 K, при этом величина ($T_{кон}$ - $T_{нач}$) зависит от температуры (*Рисунок 60(а)*). Для сравнения на том же рисунке размещена зависимость $\Delta T(T)$, представленная ранее на *Рисунке 59(а)*. Сама величина «невозвращения» (конечное значение ($T_{кон}$ - $T_{нач}$)) достигает максимума при 325 K. Можно отметить, что максимум температурной зависимости ($T_{кон}$ - $T_{нач}$) смещен на ~ 2 K по сравнению с пиком кривой $\Delta T(T)$.

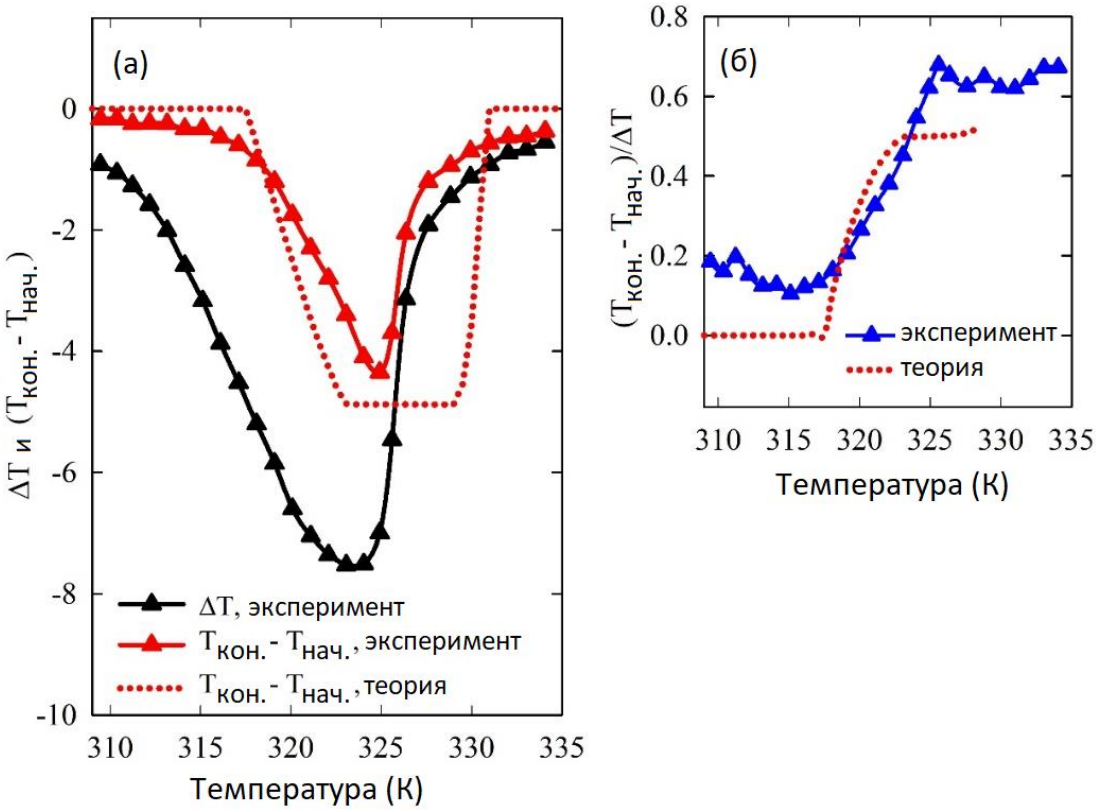


Рисунок 60. Экспериментальная и теоретическая температурные зависимости (а) абсолютного и (b) приведенного значений величины (T_{FIN} - T_{INIT}) для образца $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$. Температурная зависимость МКЭ $\Delta T(T)$ приведения для сравнения положений пиков.

Температурная зависимость приведенной к величине МКЭ при данной температур величины ($T_{кон}$ - $T_{нач}$)/ΔT показана на *Рисунке 60(б)*. Можно заметить, что в диапазоне температур 300–340 K, относительная величина «невозвращения» не меняется до значения температуры 315 K, затем наблюдается монотонный рост до значения «невозвращения» 0.65 при 326 K. При температурах выше 326 K значение ($T_{кон}$ - $T_{нач}$)/ΔT не меняется. На *Рисунке 60(а)* также приведена теоретическая зависимость $T_{кон}$ - $T_{нач}$ от температуры, которая качественно объясняет экспериментальные результаты. Ненулевая величина

«невозвращения» связана с фазовым переходом АФМ-ФМ первого рода. Обе экспериментальные зависимости, ΔT и $T_{кон}$ - $T_{нач}$ имеют несимметричный вид. Данное обстоятельство можно объяснить следующим образом: $\Delta T(T)$ имеет максимальное значение непосредственно вблизи (чуть ниже) температуры перехода $T_{пер}$, где свободная энергия (формула (*46*)) ФМ фазы равна свободной энергии АФМ фазы, то есть $\Delta F = F_{ФМ}(H = 0,T_{пер}) - F_{АФМ}(H = 0,T_{пер}) = 0$. Приложение внешнего магнитного поля меняет АФМ порядок на ФМ, при этом наблюдается значительное изменение магнитной части энтропии, сопровождающееся большим МКЭ. С понижением температуры $\Delta T(T)$ уменьшается до нуля, при этом ΔF также уменьшается, так как объем АФМ фазы в сплаве увеличивается. При нагревании обе величины: ($F_{ФМ}$ $(H \neq 0,T) - F_{АФМ}$ $(H \neq 0,T)$) и ΔF становятся больше нуля, таким образом, наблюдается увеличение областей ФМ фазы, а величина ΔT также резко убывает.

На *Рисунке 61* представлена зависимость $\Delta T(H)$ для трех полных циклов изменения магнитного поля при 323 K. Во время первого цикла ΔT_1 достигает -7.5 K, в процессе второго и третьего циклов МКЭ приблизительно в два раза меньше (-3.4 K). Вид кривых позволяет предположить, что значение МКЭ в последующих циклах уменьшается за счет эффекта «невозвращения». Данное предположение оказывается справедливым для всех магнитокалорических материалов, испытывающих фазовый переход первого рода, в случае нескольких циклов намагничивания/размагничивания [76,170]. В настоящее время не существует строгой теории магнитных фазовых переходов первого рода, однако большая часть материалов с гигантским значением МКЭ претерпевает фазовый переход именно первого рода, который, во многом, и обуславливает гигантский МКЭ в данных материалах [42,44,509]. Гистерезис (полевой или температурный) в зависимости от направления перехода является довольно хорошо изученным явлением [170], соответственно, методы минимизации его последствий (в тех случаях, где это необходимо), также известны. В последние годы обнаружены новые материалы, испытывающие фазовый переход первого рода, с незначительным гистерезисом: Eu_2In [510], Pr_2In [172]

В настоящей работе открыто новое явление – гистерезис самого МКЭ при его динамическом измерении, то есть в полном цикле изменения магнитного поля. Работа, опубликованная автором [A53] по итогам проведенного анализа, является второй в мире после работы [76], при этом фактические измерения МКЭ проводились одновременно.

Расчет в рамках предложенной теоретической модели МКЭ демонстрирует аналогичное поведение: в первом цикле ΔT_1 = ~ -9.8 K, во втором и последующих МКЭ составляет ~ -4.9 K, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

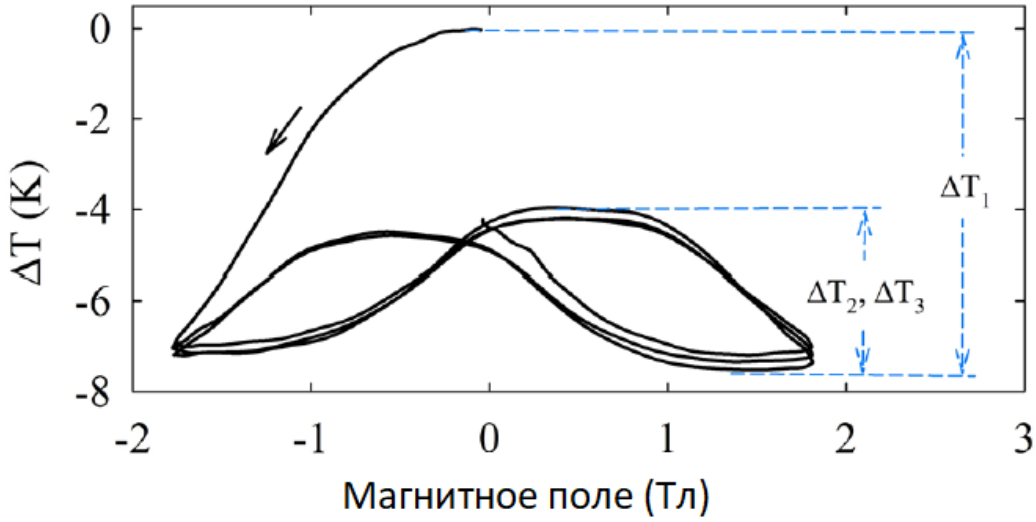


Рисунок 61. Полевые зависимости МКЭ ΔT(H), полученные в ходе *трех полных* циклов *изменения магнитного поля при 324 K в образце* $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ *[419].*

С практической точки зрения данное обстоятельство означает меньшую эффективность охлаждения в магнитных рефрижераторах, использующих многоступенчатые циклы намагничивания/размагничивания. Наличие полевого гистерезиса МКЭ также должно приниматься во внимание.

Таким образом, выяснение природы однократного «невозвращения» температуры во время первого цикла охлаждения и практически двукратного падения величины МКЭ во время последующих циклов может способствовать открытию новых материалов, сохраняющих свои магнитокалорические свойства в нескольких циклах изменения магнитного поля.

Динамика магнитного фазового перехода АФМ-ФМ

Экспериментальное изучение взаимосвязи между спиновой и решеточной подсистемами бинарного сплава железо-родий путем анализа поведения магнитотепловых свойств позволило в настоящей работе описать динамику происходящего в них фазового перехода первого рода.

В литературе вопрос динамики фазового перехода в сплавах железо-родий, в основном, рассматривался ранее в тонких пленках. Так, в работе [511] на основе измерений намагниченности делается вывод о том, что магнитоструктурный фазовый переход происходит не за один шаг, а в результате многоступенчатого процесса, в котором проявляются различные механизмы зарождения и роста новой ФМ фазы. Эволюция перехода АФМ–ФМ пленки FeRh исследована авторами работы [512] с использованием различных рентгеновских методов (методы X-PEEM, XMCD, nano-XRD). Получено, что

при магнитоструктурном переходе АФМ-ФМ происходит зарождение доменов на дефектах, а дальнейший рост доменов задерживается окружающей областью, в которой пока не произошел фазовый переход. Авторы отмечают, что этот характер приводит к широкой области сосуществования фаз при переходе, а также к температурной зависимости размера доменов, похожей на наблюдаемый при фазовых переходах второго рода. Можно отметить эволюцию высокотемпературной ФМ-фазы в виде зародышевых островов, которые статичны на временной шкале измерения (от нескольких минут до часов). По мере роста первоначальных островов с ростом температуры наглядно показано зарождение новых областей при более высоких температурах, которые затем вырастают и присоединяются к большим островам. Это указывает на то, что зарождение новых областей ФМ фазы возникает на различных дефектах, окружение которых имеет более низкую эффективную температуру перехода из-за локальных деформаций и/или изменений электронной структуры.

Последней на сегодняшний день работой, в которой экспериментально изучается динамика фазового перехода в тонкопленочных системах бинарного сплава железо-родий, является работа [A50] с участием автора. Изучение релаксационных зависимостей намагниченности позволило предложить феноменологическую модель зарождения и эволюции ФМ фазы: зарождение ФМ фазы начинается на поверхности пленки, с дальнейшим прорастанием к подложке. При этом, модель, построенная для двумерной системы, не отражает динамики перехода в объемных образцах, поэтому она была частично использована и модифицирована для трехмерного случая в настоящей работе.

Для образца бинарного сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ в магнитном поле 1 кЭ (время установления магнитного поля такой величины много меньше времени релаксации системы – суммарно около 10 мин – соответственно, все процессы в образце анализируются в уже установившемся магнитном поле) были измерены релаксационные зависимости намагниченности в окрестности фазового перехода АФМ-ФМ в диапазоне температур 335-343 К (*Рисунок 62*).

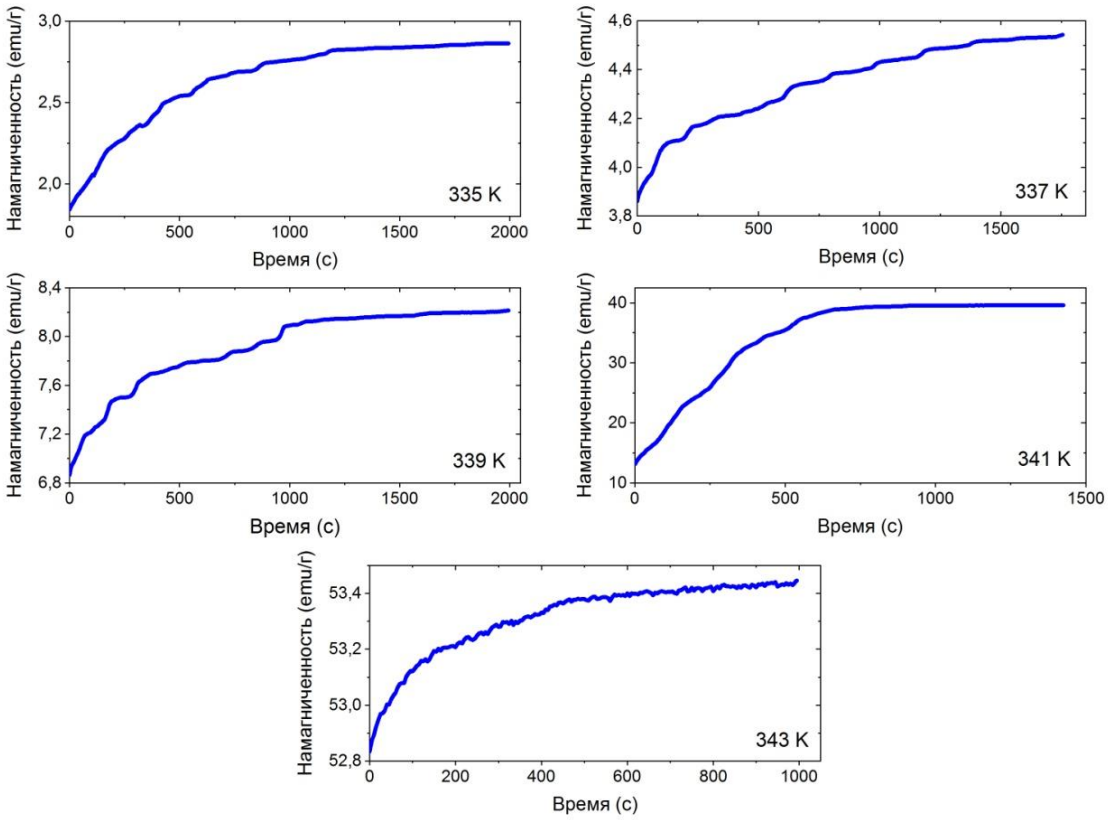


Рисунок 62. Временные зависимости намагниченности объемного образца сплава $Fe_{49}Rh_{51}$ в процессе фазового перехода АФМ-ФМ в диапазоне температур 335-341 К в магнитном поле 1 кЭ.

При температурах ниже 341 К на кривых намагниченности наблюдаются аномалии типа «ступеней», существование которых объясняется процессами зарождения, роста и объединения ФМ фазы на поверхности образца. При 341 К ступени на релаксационной зависимости практически исчезают: наблюдается фактически линейный рост намагниченности. Более того, абсолютные значения намагниченности в один и тот же момент времени на релаксационной зависимости при 339 и 341 К меняются практически на порядок. Увеличение магнитного момента в несколько раз свидетельствует о начале прорастания ФМ фазы с поверхности в объем. При дальнейшем увеличении температуры ступени намагниченности не наблюдаются.

Для объяснения полученных экспериментальных результатов была предложена феноменологическая модель зарождения и роста ФМ фазы в бинарном сплаве железо-родий, фактически представляющая собой модель динамики фазового перехода (*Рисунок 63*).

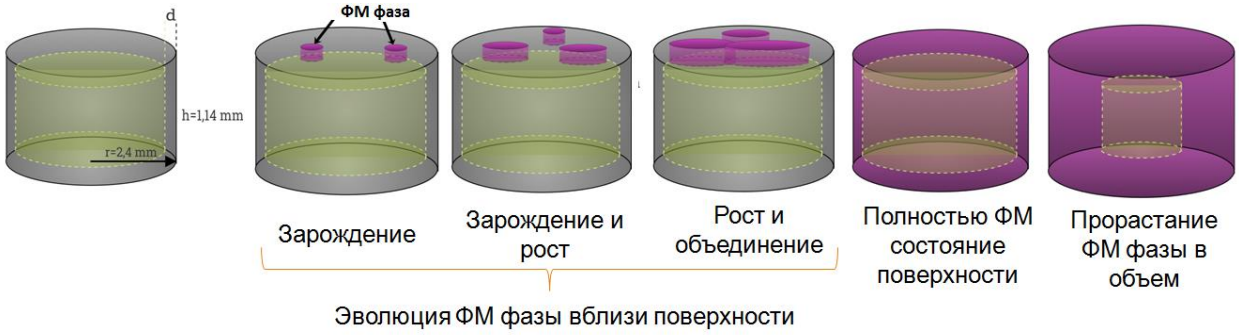


Рисунок 63. Эволюция ФМ фазы в объемном образце бинарного сплава железо-родий (модель).

По аналогии с тонкопленочной системой того же стехиометрического состава, исследованной ранее при участии автора [A50] (в настоящей работе данные результаты не рассматриваются) в разрабатываемой модели предполагается, что рост ФМ фазы начинается на поверхности объемного образца. Эволюция ФМ фазы включает в себя этапы зарождения, роста и объединения областей ФМ упорядочения, которые вначале происходят на поверхности образца. После того, как вся поверхность образца переходит в ФМ состояние, фаза начинает прорастать в объем. Изучаемый образец в хорошем приближении представляет собой цилиндр с размерами, указанными на *Рисунке 63*, где d – толщина приповерхностного слоя, в котором наблюдается начальная эволюция ФМ фазы, до ее прорастания в объем образца. Величину этого слоя можно оценить по экспериментальным данным намагниченности (*Рисунок 62*): отношение величины намагниченности до начала прорастания ФМ фазы в объем и намагниченности насыщения при 1кЭ составляет ~20%, соответственно, аналогичное отношение справедливо для объема приповерхностного слоя к объему всего образца, который составляет (в предположении, что изучаемый образец имеет форму цилиндра) 0.18 $см^3$, откуда объем приповерхностного слоя составит 0.035 $см^3$. Соответственно, оценка толщина слоя дает величину около 700 мкм, или 14 размеров кристаллитов (при размере кристаллита в бинарном сплаве железо-родий около 50 мкм (Глава 4, *Рисунок 77*).

Подробный анализ предложенной модели представлен на *Рисунке 64*.

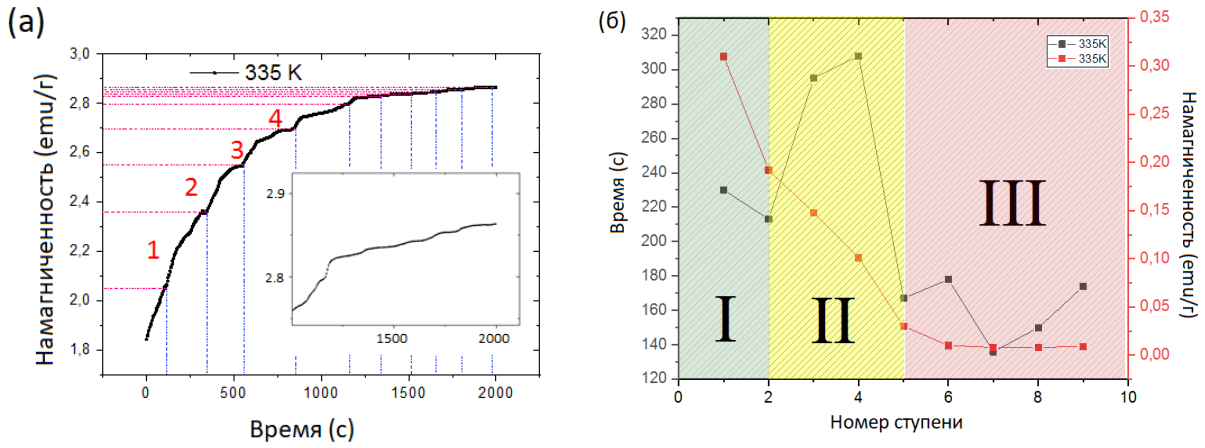


Рисунок 64. (а) Временная зависимость релаксации намагниченности сплава при температуре 335 К в поле 1 кЭ. Пунктиром выделены ступени на кривой; (б) Зависимости величины скачка намагниченности и ширины ступени от номера ступени

Для анализа была выбрана релаксационная зависимость намагниченности, измеренная при 335 К, так как скорость образования зародышей ФМ фазы в данном случае минимальна, при этом, процесс зарождения происходит только в начальные моменты времени, что позволяет отделить одну ступень на другой (разделить их во времени), а также определить на каждой из них величину изменения магнитного момента. Так на *Рисунке 64(а)* при 335 К рассмотрено 9 ступеней намагниченности. Их количество, в общем случае, зависит от длительности эксперимента и температуры. *Рисунок 64(б)* иллюстрирует основные параметры ступеней: ширину и высоту. Выделяя немонотонные участки, возможно отделить друг от друга процессы зарождения, роста и объединения областей ФМ упорядочения. На этапе I (ступени 1-2) происходит только образование зародышей ФМ фазы, соответственно, можно наблюдать наиболее резкий рост общей намагниченности, который неизбежно отражается на уменьшении времени релаксации: системе достаточно минимального на данном этапе времени для достижения искомого магнитного состояния. Этап II включает в себя процессы зарождения и одновременного роста уже существующих областей ФМ упорядочения. На данном этапе наблюдается монотонное замедление роста общей намагниченности, что отражается в уменьшении вклада в намагниченность каждой ступени (2-5). Более того, заметно увеличение времени релаксации, которое связано с тем, что теперь два процесса играют роль - нуклеация и рост, а не один. Процесс зарождения ФМ областей происходит быстрее роста уже образовавшихся области ФМ фазы, при этом второй процесс со временем начинает превалировать, с чем связано увеличение общего времени релаксации системы. На этапе III основную роль играют процессы роста и объединения областей ФМ фазы. Постепенное уменьшение времени релаксации (по сравнению с этапом II) связано с окончанием «медленного» процесса роста зародышей ФМ

фазы на поверхности образца (ступени 5-7): фактически вся поверхность становится ферромагнитно упорядоченной. После 8 ступени время может увеличиваться только за счет того, что индуцированный фазовый переход заканчивается и система становится стабильной, что видно из малого изменения намагниченности на ступенях 7-9. При этом, не существует однозначных методик, которые позволили бы отделить друг от друга процессы нуклеации, роста и объединения ФМ кластеров из результатов магнитометрии.

Предложенная модель частично подтверждается экспериментальными данными, известными из литературы. Динамическое исследование намагниченности методом XMCD при сверхбыстром переходе, вызванном лазером, показывает возрастание намагниченности за 100 пс при переходе АФМ–ФМ за счет быстрого процесса образования ФМ областей и дальнейшего медленного процесса их расширения. В работе [513] показано, что в динамике роста намагниченности происходит быстрый начальный рост магнитного момента за 10 нс, после которого следует постепенный процесс выравнивания, во время которого локальные магнитные моменты выравниваются один относительно другого за время около 50 нс. В результате исследования динамики процесса размагничивания получено характерное время размагничивания 200 фс [465], при этом в работе [467] отмечено различное время размагничивания атомов Fe и Rh – размагничивание Fe происходит за более короткое время, что тоже может оказывать влияние на поведение намагниченности на каждой конкретной ступени в зависимости от стехиометрического состава и наличия дефектов структуры.

Основные результаты Главы 3

Продемонстрирован теоретико-расчетный подход на основе модели Бина-Родбелла, с помощью которого установлен механизм фазового перехода первого рода в бинарных сплавах железо-родий. Использование разработанной модели требует знания параметров магнитоупругого взаимодействия, которые хорошо известны из литературы. Предложенная в настоящей работе и в соответствующей работе автора [А49] идея зависимости параметров обменного взаимодействия в сплавах железо-родий от объема в дальнейшем нашла свое отражение в квазигармонических вычислениях обменных параметров для различных значений объема, предсказании резкого фазового перехода и расчете значений изменения энтропии в сплавах железо-родий в работах других авторов [77].

Причиной АФМ - ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла $\mathcal{J}_{12}$ между подрешетками атомов железа и родия.

Достижение воспроизводимости и максимально возможных значений магнитотепловых свойств в сплавах FeRh требует понимания того, как меняющиеся параметры синтеза влияют на магнитоструктурный переход. В настоящей работе было показано сильное влияние скорости охлаждения на магнитотепловые свойства бинарного сплава сплава железо-родий. Скорость охлаждения также влияет на фазовый состав образца: быстро закаленный сплав является практически однофазным с преобладанием фазы B2 (типа CsCl), при этом ГЦК гамма-фаза является доминирующей в медленно охлажденном образце. Быстрая закалка приводит к: (а) более резкому фазовому АФМ-ФМ переходу и, соответственно, более быстрому изменению намагниченности; (б) большему значению МКЭ в терминах изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{\text{пик}}$ и быстрому приближению величины $\Delta S_M^{\text{пик}}$ к насыщению; (в) столообразному виду кривой $\Delta S_M(\text{T})$ (в полях, превышающих 1 Тл); (г) большей хладоемкости сплава и; (д) большим индуцированным магнитным полем средним потерям, связанным с гистерезисом.

В образцах сплава $Fe_{100-x}Rh_x$ с x=50, 50.5 и 51, изготовленных методом индукционной плавки, наблюдались следующие особенности: (а) по сравнению с дуговой плавкой индукционная плавка является преимущественным методом изготовления сплавов семейства железо-родий, поскольку она обеспечивает лучшую однородность для получения воспроизводимых характеристик фазового перехода в любой части синтезируемого образца и, после соответствующего термического отжига, высокоупорядоченной структуры типа B2. Это происходит благодаря перемешивающему воздействию вихревых токов на расплав; (б) воспроизводимость характеристик фазового перехода существенно зависит от стехиометрического состава сплава: незначительное отличие составов 49:51 и 50:50 наглядно демонстрирует это на примере совершенно разных магнитотепловых откликов.

Несмотря на окончательный выбор метода изготовления объемных сплавов семейства железо-родий, представленный впервые в настоящей работе, изучение воспроизводимости характеристик фазового перехода в указанных материалах является чрезвычайно сложной задачей и требует дальнейших исследований для получения более глубоких знаний о влиянии конкретных параметров синтеза на достижение воспроизводимой высокой степени химического и кристаллографического порядка около эквиатомных сплавов FeRh и неизбежно возникающих при изготовлении столь чувствительных сплавов дефектов структуры.

Влияние дефектов структуры на магнитотепловые свойства изучено на образце $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$. Для этого предложена количественная теоретическая модель, в которой свободная энергия бинарного сплава железо-родий учитывает неидеальность

стехиометрического состава реальных образцов, путем введения в модель динамических (изменяющихся во времени) параметров АФМ и ФМ упорядочения, учитывающих степень замещения в бинарном сплаве части атомов железа атомами родия и наоборот. Показано, что незначительные дефекты структуры (до 2 об. %) оказывают существенное влияние как на температуру фазового перехода АФМ-ФМ, так и на поведение магнитотепловых свойств. Кроме того, в рамках модели объяснена причина резкого падения (практически в 2 раза) и гистерезиса МКЭ при циклическом изменении магнитного поля. Эффект «невозвращения» МКЭ выражается в том, что конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ–ФМ, и возвращается при обратном переходе ФМ–АФМ. Теоретически показано, что данный эффект может быть объяснен наличием дополнительного динамического взаимодействия между областями АФМ и ФМ упорядочения.

Разработана модель динамики магнитного фазового перехода в объемных образцах бинарного сплава железо-родий, которая позволяет отделить друг от друга процессы нуклеации, роста и объединения ФМ кластеров по данным релаксационных зависимостей намагниченности.

Несмотря на то, что бинарный сплав железо-родий изучен довольно хорошо, и обладает рекордными значениями магнитотепловых свойств, тем не менее, максимальные значения этих свойств наблюдаются в области температур выше комнатной (~60-80 °C), что требует изучения легированных сплавов семейства железо-родий с более низкими значениями температур переходов и практически такими же значениями магнитотепловых свойств. Изучению одного из таких семейств (сплавы железо-родий, легированные палладием) посвящена Глава 4.

Глава 4. Структурные, магнитные и магнитотепловые свойства трехкомпонентных сплавов семейства железо-родий, легированных палладием

Сплавы железо-родий, легированные третьим элементом: обзор литературы

В литературе встречается довольно мало работ, посвященных изучению сплавов железо-родий, легированных третьим элементом. Предыдущие исследования указывают на то, что частичное замещение родия в сплавах FeRh такими металлами, как палладий, платина, иридий, никель, медь, хром, рутений и др. приводит к смещению температуры фазового перехода, уменьшению величины МКЭ, уширению его пика на температурной кривой, изменению удельного сопротивления [481,514–518]. В работе [515] представлены кривые намагничивания и изменения магнитной части энтропии для следующих сплавов: $Fe_{50}Rh_{50}$, $Fe_{50}(Rh_{49}Cu_1)$, $Fe_{50}(Rh_{47}Pd_3)$, $Fe_{50}(Rh_{48}Cu_2)$, $(Fe_{47.5}Ni_{1.5})Rh_{51}$. При модификации кристаллической решетки FeRh путем добавления небольшого количества 3d или 4d переходного металла изменяются как намагниченность насыщения, так и температура фазового перехода. При этом происходит увеличение температурного гистерезиса. Изменение температуры магнитного перехода сплавов на основе FeRh при добавлении небольшого количества Co, Ni и Pd изучалось в работе [519]. Можно отметить различный характер зависимости температуры перехода от концентрации для различных добавок: если для Co и Ni зависимость имеет линейное поведение, то для Pd наблюдается характерный минимум при $x = 0.08$. В работе [520] также исследованы сплавы $FeRh_{1-x}M_x$, где M=Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt. Отмечено, что замена родия 3d металлом приводит к снижению температуры перехода вследствие того, что магнитный момент атома замещающего металла стабилизирует ФМ фазу. Авторы обнаружили фазовый переход АФМ–ФМ в системе $FeRh_{1-x}Ir_x$, который сопровождается увеличением объема.

Добавление в сплав третьего металла может реализовать другую, некубическую кристаллическую структуру. Например, в работе [521] исследованы сплавы $FeRh_{1-x}Pt_x$, имеющие объёмно-центрированную тетрагональную (ОЦТ) структуру. Как правило, легирование большим количеством третьего элемента в кристаллической решетке может привести к изменению ее симметрии от объемно-центрированной кубической (ОЦК) до ОЦТ или орторомбической [522,523]. Изменение кристаллографической симметрии сплавов FeRh, легированных палладием, демонстрируется с использованием различных экспериментальных методов: рентгеновской дифракции [520,524], магнитосиловой микроскопии [525,526]. Однако наиболее точным методом определения структурных свойств является EXAFS-спектроскопия, которая используется для точного описания кристаллической структуры бинарных сплавов на основе FeRh [527,528] и которая никогда

ранее не применялась для исследования трехкомпонентных сплавов, что впервые выполнено в настоящей работе. В работе [528] выявлено необычное поведение в сплаве FeRh: длина связи между вторыми соседними атомами Fe-Fe и Rh-Rh больше, чем длина связи между первыми соседями Fe-Rh или Rh-Fe в структуры типа ОЦК выше температуры перехода АФМ-ФМ. Такое же явление недавно было описано в работе [527] для тонких пленок FeRh. Наблюдаемые результаты позволили авторам сделать вывод, что локальные спиновые (магнитные) флуктуации и флуктуации расстояния между атомами Fe-Fe (структурные флуктуации) играют важную роль в управлении метамагнитным переходом, при этом гибридизация в сплаве FeRh связана со статической стабильностью каждой магнитной фазы [527].

Важным практическим результатом является значительное увеличение хладоемкости при легировании сплава $Fe_{50}Rh_{50}$, даже несмотря на большие потери на гистерезис. Если величина хладоемкости (refrigerant capacity, RC, количество теплоты, переданное магнитным материалом в течение одного цикла магнитного охлаждения [515]), для двухкомпонентной системы $Fe_{50}Rh_{50}$ составляет около 150 Дж/К, то для легированных систем $Fe_{50}(Rh_{49}Cu_1)$, $Fe_{50}(Rh_{47}Pd_3)$, $Fe_{50}(Rh_{48}Cu_2)$, $(Fe_{47.5}Ni_{1.5})Rh_{51}$ значение RC увеличивается до 170–210 Дж/кг [515]. Возрастание величины RC связано с присутствием в объемном образце небольших случайных закаленных областей и локальных дефектов. Добавление небольшого количества *3d* или *4d* переходного металла в решетку FeRh приводит к уширению перехода, в свою очередь, может способствовать выигрышу в производительности охлаждения.

Увеличение эффективности охлаждения в результате добавления в состав сплава FeRh небольшого количества третьего металла подтверждено авторами работы [516]. Были получены температурные и полевые зависимости намагниченности объемного сплава $Fe_{0.975}Ni_{0.025}Rh$. На основе данных по намагниченности были определены температурные зависимости изменения магнитной части энтропии и вычислены значения эффективности охлаждения, как для первого цикла изменения магнитного поля, так и для последующих. Эффективное значение хладоемкости, которое соответствует многократному изменению магнитного поля амплитудой 5 Тл с учетом потерь на гистерезис, равно 492.8 Дж/кг [516]. Авторы отмечают, что полученное значение RC является одним из наибольших, достигнутых в области комнатных температур, а МКЭ в полученном материале является воспроизводимым при действии многократных циклов намагничивания/размагничивания.

Ввиду фактического отсутствия теоретических работ, посвященных трехкомпонентным сплавам за исключением работы [529], для сравнения полученных в

настоящей главе результатов расчетов используются, в том числе, соответствующие работы, посвященные бинарным сплавам железо-родий. В работе [530] были выделены основные факторы, вызывающие магнитоструктурный переход, о которых уже ранее говорилось в главе 3: параметры обменного взаимодействия между атомами железа зависят от степени магнитного упорядочения системы и от величины индуцированного магнитного момента на атомах родия. Тем не менее, авторы приходят к выводу, что связь между структурными и магнитными свойствами остается «неуловимой». Последней на сегодняшний день теоретической работой, в которой рассматривается динамика решетки антиферромагнитной и ферромагнитной фаз кубического FeRh, стала работа [531]. Уже при низкой температуре кубическая структура антиферромагнитной фазы становится динамически стабильной. Кроме того, была обнаружена существенная разница частот колебаний решетки ферромагнитной и антиферромагнитной фаз в зависимости от температуры. Динамика решетки играет решающую роль в метамагнитном фазовом переходе в FeRh и его рекордных магнитокалорических свойствах.

Таким образом, с учетом ограниченного количества комплексных исследований сплавов железо-родий с добавлением третьего легирующего элемента, а также учитывая сложность анализа разрозненных экспериментальных данных образцов различного, а зачастую, неизвестного качества (химический состав, наличие примесей, степень фазового совершенства), в настоящей главе были завершены исследования на объемных образцах сплава железо-родий, легированных палладием, для которых ранее автором уже были изучены и опубликованы результаты исследований структурных, магнитных и магнитокалорических свойств [A53,A57], частично представленные в Главе 3 настоящей работы.

В соответствии с этим в настоящей главе были проведены расчеты из первых принципов постоянной кристаллической решетки, свободной энергии, магнитного момента на атом и плотности электронных состояний с целью исследования микроскопических структурных и магнитных свойств сплавов $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ (x = 1.9; 3.7; 5.6; 6.3; 7.4; 9.3; 12.5; 18.8 и 25.0) и их сравнение результатами для бинарного сплава. По сравнению с данными работы [529] в настоящей главе спиновая поляризация трехкомпонентных сплавов железо-родий-палладий с концентрацией палладия менее 25% рассчитана впервые, кроме того, в первый раз ab initio расчеты позволили определить термоэлектрические и транспортные свойства таких сплавов, которые подробно представлены в соответствующей работе автора [A56]. Кроме того, в экспериментальной части настоящей главы были

изучены структурные, магнитные и магнитотепловые свойства объемных образцов трехкомпонентных сплавов, легированных палладием.

Трехкомпонентные сплавы железо-родий-палладий: обзор литературы

Впервые составы с палладием $Fe_{48}Rh_{46}Pd_6$ и $Fe_{48}Rh_{49}Pd_3$ рассматриваются в работе [423], для них наблюдается существенное уменьшение температуры фазового перехода по сравнению со сплавом железо-родий, на 23 и 49 %, соответственно, при практически аналогичном уменьшении изменения магнитной части энтропии за счет исчезновения магнитного момента на родии в АФМ состоянии (в работе эта мысль высказана в качестве предположения и ничем не подтверждается в силу ограниченных экспериментальных возможностей тех лет). Следующие систематические исследования этих сплавов произошли почти 30 лет спустя [518]. В этой работе в сплавах с небольшим содержанием палладия $Fe_{49}(Rh_{1-x}Pd_x)_{51}$, где x=0÷0.14 измерялись намагниченность, электрическое сопротивление, магнитосопротивление и теплоемкость. Магнитное состояние и электрические свойства рассматриваемых соединений сильно зависят от количества атомов замещения благодаря электронному происхождению магнитных фазовых переходов, при этом полевые и температурные переходы первого порядка сопровождаются гигантским магнитосопротивлением ($\Delta\rho/\rho$ до -88%). Также для сплавов с палладием были определены магнитные фазовые диаграммы.

Вероятно, такой перерыв в изучении сплавов был связан с началом целенаправленного изучения влияния технологического процесса изготовления на физические и химические свойства образцов [532].

Изменение магнитокалорических параметров при частичной замене родия в сплавах FeRh было исследовано в работе [481]. Были проведены измерения намагниченности, электрического сопротивления, теплоемкости и адиабатического изменения температуры для 7 сплавов с различным процентным содержанием добавки палладия $Fe_{49}(Rh_{1-x}Pd_x)_{51}$, где x = 0; 0.01; 0.03; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09. Можно заметить монотонное изменение свойств при увеличении содержания Pd в сплавах $Fe_{49}(Rh_{1-x}Pd_x)_{51}$, где x = 0; 0.01; 0.03; 0.06; 0.07; 0.08; 0.09. При увеличении содержания Pd увеличивается ширина гистерезиса, а также смещение температуры перехода, в то время как значение изменения магнитной части энтропии уменьшается. Прямых измерений величины МКЭ авторы работы [481] не проводили. При увеличении содержания Pd наблюдается уменьшение примерно в 2 раза относительно двухкомпонентного сплава FeRh максимальной величины изменения магнитной части энтропии и температуры перехода. Наблюдается уширение пиков $\Delta S_M(T)$ при увеличении палладия в сплаве, что может свидетельствовать о возможном росте эффективности

охлаждения. Из монотонного характера изменения рассматриваемых параметров выбивается состав при x = 0.09. О возможных причинах этого авторы не упоминают. Возможно, при увеличении содержания Pd в сплаве FeRh-Pd возникают области Fe-Pd с ГЦК $L1_0$ структурой [533]. При этом в другой работе [524] для состава $Fe_{50}Rh_{40}Pd_{10}$ наблюдается «прогнозируемый» АФМ-ФМ переход при 270 К, однако в данной статье авторы уделяют больше внимания мартенситному превращению в сплаве при 175 К, который сопровождается изменением кубической структуры на тетрагональную, что, в целом, не характерно для мартенситных превращений. Это может быть связано как с относительным увеличением количества атомов железа в составе сплава, так и с особенностями скорости охлаждения образца при изготовлении. Впервые о динамике перехода и сосуществовании фаз в объемном образце с палладием $Fe_{49}(Rh_{0.93}Pd_{0.07})_{51}$ говорится в работах [534,535], при этом для исследования используются косвенные методы измерения электрического и магнитосопротивления. Авторы делают акцент на изучении динамики перехода в сильных магнитных полях: ими выбран состав с минимальной температурой перехода АФМ-ФМ в семействе сплавов с монотонным увеличением атомов палладия. Обнаружена критически медленная динамика перехода в полях выше 6 Т (температура перехода составляет в этом поле около 50 К) и полное исчезновение перехода в более высоких полях до 8 Т, что приводит к сосуществованию АФМ фазы и ферромагнитных включений по типу спинового стекла (glasslike arrested state (GLAS), которые исчезают при нагреве образца. Кроме того, в работах указывается на существенное влияние методов отжига образцов на их свойства, в частности, на увеличение доли «правильной» ОЦК фазы по сравнению с «паразитной» ГЦК при правильных условиях отжига, которые подбираются практически индивидуально в зависимости от стехиометрического состава образца.

Нейтронные исследования сплавов железо-родий и, тем более, сплавов с палладием также весьма редки. Единственной на сегодняшний день работой, описывающей систематические нейтронографические исследования объемных сплавов железо-родий с палладием $FeRh_{1-x}Pd_x$, где x=0.53÷0.61, является [523]. Важно отметить, что в данной работе рассматриваются такие концентрации палладия, при которых основной фазой сплава является объемно-центрированная тетрагональная, а не кубическая, которая, собственно, обеспечивает рекордные величины магнитотепловых свойств. Авторами делаются следующие выводы: замещение родия палладием стабилизирует ОЦ тетрагональную решетку сплава при увеличении концентрации палладия; в зависимости от концентрации палладия в сплавах наблюдается либо переход АФМ-ПМ, либо АФМ-ФМ для x=0.35÷0.53

и x=0.53÷0.61, соответственно; ниже комнатной температуры обнаружена новая ФМ фаза с орторомбической симметрией. Понижение симметрии могло также стать причиной увеличения магнитного момента в новой фазе.

Остальные нейтронографические исследования последних лет проводились только на тонких пленках разных составов, например $Fe_{44}Rh_{56}$, причем в ряде статей состав исследуемых образцов даже не был указан [536–539]. Единственной работой на тонких пленках, легированных палладием $Fe_{46}Rh_{48}Pd_6$ и исследованных с помощью нейтронов, была [540]. Методом поляризованной нейтронной рефлектометрии (PNR) близи фазового перехода в диапазоне температур от 5 К до 425 К для трехслойной пленки (слои отделялись прослойками платины толщиной 6÷10 нм), и от 5 К до 300 К для однослойной были сняты профили структуры и намагниченности. На интерфейсе сплава и платины наблюдалось ферромагнитное упорядочение, тогда как на расстоянии от контакта наблюдался метамагнитный переход.

Как следует из Главы 3, сплавы семейства железо-родий требуют тщательного подбора условий синтеза для гарантированного воспроизведения свойств. Данное обстоятельство связано не только с трудностью достижения точности элементного состава до 0.1 %, но и с наличием в образце парамагнитной гамма-фазы, объемная доля которой может варьироваться от единиц до десятков процентов, что особенно характерно для трехкомпонентных сплавов. Наличие гамма-фазы приводит к перераспределению механических напряжений во время фазового перехода, что может снизить температуру фазового перехода и, в частности, магнитокалорический эффект [493]. Предположительно, появление «паразитной» фазы связано с тем, что линия границы раздела на фазовой диаграмме концентрации проходит вблизи значений синтезированных концентраций [420]. На практике охлаждение сплава после отжига происходит за конечное, то есть не бесконечно быстрое, время. Это приводит к тому, что по мере остывания система проходит через состояние, в котором гамма-фаза более стабильна, что объясняет ее появление. Во всех экспериментальных работах, в том числе с участием автора, сообщается о парамагнитном состоянии гамма-фазы в трехкомпонентных сплавах при комнатной температуре [A58,491]. В то же время существуют теоретические работы, в которых говорится о стабильном ФМ состоянии эквиатомной гамма-фазы сплава на основе FeRh [541]. Кроме того, в экспериментах [535,542] описано поведение спинового стекла в гамма-фазе в объемных сплавах и в наночастицах с упорядочением атомов в ГЦК решетке. Поэтому вопрос о магнитном упорядочении гамма-фазы также рассматривается в настоящей главе на примере сплавов железо-родий-палладий.

Теоретическая модель: расчеты электронных и магнитных характеристик из первых принципов

Расчеты спиновой поляризации проводились с использованием пакета программ VASP [543–545] в рамках формализма теории функционала плотности. Программа выполняет полный релятивистский расчет невалентных электронов и обрабатывает валентные электроны в скалярном релятивистском приближении [546]. Используемый критерий сходимости энергетических значений составлял 0.1 мэВ. Граничная кинетическая энергия дополненной плоской волны для уравнения электронной волновой функции Кона-Шама равна 400 эВ. Базис плоских волн был сгенерирован с учетом 8 валентных электронов железа ($3d^7 4s^1$), 9 валентных электронов родия ($4d^8 5s^1$) и 10 валентных электронов палладия ($4d^9 5s^1$).

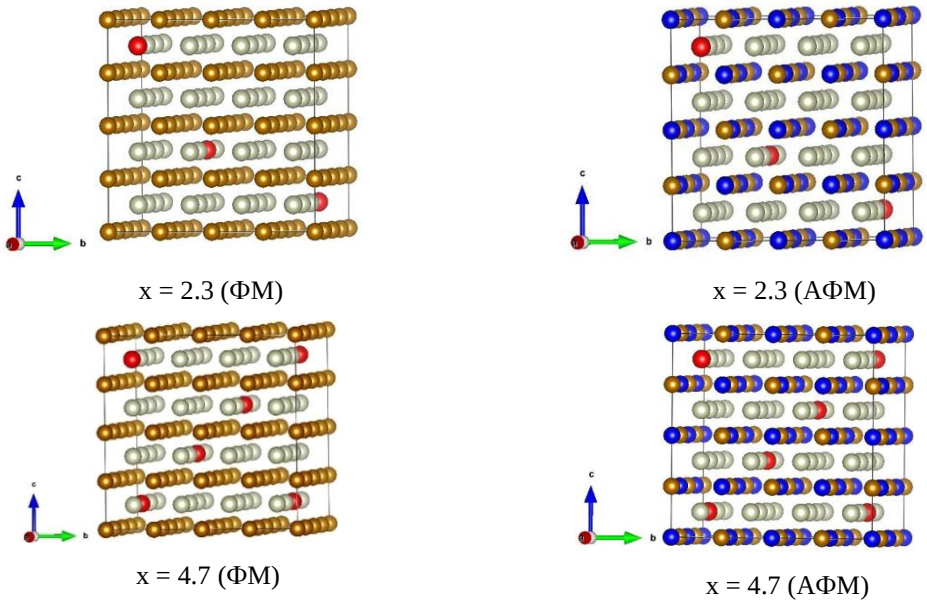
Метод PAW (комбинация методов псевдопотенциалов и присоединенных плоских волн) [547] используется для моделирования эффекта ядра на электронную плотность валентных электронов. Обменная и корреляционная энергии рассчитываются с помощью обобщенного градиентного приближения (GGA) в форме Пердью-Берка-Эрнцерхофа [548].

В работе автора [A56] для всего класса трехкомпонентных сплавов $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ (x = 1.9; 3.7; 5.6; 6.3; 7.4; 9.3; 12.5; 18.8 и 25.0) было установлено, что при низких концентрациях Pd (x < 25) по мере увеличения концентрации палладия параметр ячейки ФМ фазы также увеличивается с соответствующим ростом объема ячейки (от 0.2 до 1.9 %). Не наблюдается значительных изменений средних значений магнитных моментов атомов Fe (3.16 μ_B) и Rh (1.01 μ_B) по сравнению с бинарным сплавом FeRh, а атомы Pd приобретают магнитные моменты $\sim$ 0.3 μ_B. Изменение объема элементарной ячейки в процессе фазового перехода зависит от величины среднего магнитного момента на один атом железа. С увеличением концентрации палладия тетрагональная структура становится все более энергетически выгодной: с увеличением x разница в энергии между кубической структурой АФМ и ФМ уменьшается. Вместе с тем, по мере увеличения значения x АФМ фаза становится менее стабильной по сравнению с ФМ, что приводит к уменьшению температуры перехода с увеличением концентрации палладия (находится в согласии с экспериментальными данными). Тетрагональное искажение АФМ фазы по оси z сопровождается небольшой стабилизацией суммарной энергии кубической фазы. Объем элементарной ячейки в АФМ фазе меньше, чем в ФМ фазе (изменяется на 0.4 % и 0.9 % в кубической и тетрагональной фазах, соответственно). Оценка изменения энтропии по данным плотности состояний дает значения от 1 до 9 Дж/моль К в зависимости от концентрации палладия. Самое низкое значение плотности состояний на уровне Ферми

наблюдается при концентрации палладия, равной 3.7, когда ФМ фаза наиболее стабильна. Противоположная ситуация имеет место в случае, где указанная концентрация равна 6.3.

В настоящей главе (с учетом стехиометрического состава изготовленных образцов трехкомпонентных сплавов) подробно представлены теоретические результаты только для составов $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ с x = 0; 2.3; 4.7. Исследованы два типа кристаллической структуры, соответствующие двухфазному состоянию реальных образцов сплава: CsCl (B2) – для альфа-фазы и CuAu (B1) – для гамма-фазы. Для первого типа моделировались ФМ и АФМ спиновые конфигурации, при этом сплав представлен в виде (4× 4 × 4) суперячейки, образованной 128 атомами, для получения концентраций Pd, близких к экспериментальным значениям 2.9 и 4.9 (в настоящей работе экспериментально исследуются образцы состава $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$). Половина из них соответствует атомам Fe, а другая половина состоит из атомов Rh, где некоторые позиции атомов родия случайно заменяются атомами палладия в зависимости от концентрации. Значения параметров элементарной ячейки, которые были выбраны в качестве начальных условий: 3.00 Å для ФМ фазы и 2.99 Å – для АФМ, взяты из экспериментальных данных, представленных ниже в настоящей главе и в соответствующей работе автора [A58]. В случае со структурой типа B1 моделировались ФМ и ПМ состояния. В большинстве экспериментальных работ, в том числе и работах автора, указано, что гамма-фаза со структурой B1 должна быть парамагнитной [A58,549], при этом в некоторых работах не исключается существование ее ФМ упорядочения [541]. Соответственно, в настоящей работе расчет электронных и магнитных состояний гамма-фазы проводился двумя способами: 1) использовалась модель без спиновой поляризации (НМ) [541]; 2) магнитные моменты на атомах произвольно ориентированы так, что суммарный магнитный момент равен нулю (ПМ). В данном случае использовалась суперячейка (3 × 3 × 3), образованная 108 атомами, половина из которых соответствует атомам железа, а другая половина – атомам родия, частично замененным палладием. Все рассмотренные при расчетах конфигурации представлены на *Рисунке 65*. В качестве начального условия выбрано следующее значение параметра элементарной ячейки для структуры типа B1 3.752 Å [550]. Кроме того, в главе были проведены расчеты плотности состояний (DOS) и локальной плотности орбитальных состояний (LDOS) [551], а также получены теоретические значения магнитных моментов/атом.

Суперячейки B2 (CsCl)



Суперячейки B1 (CuAu)

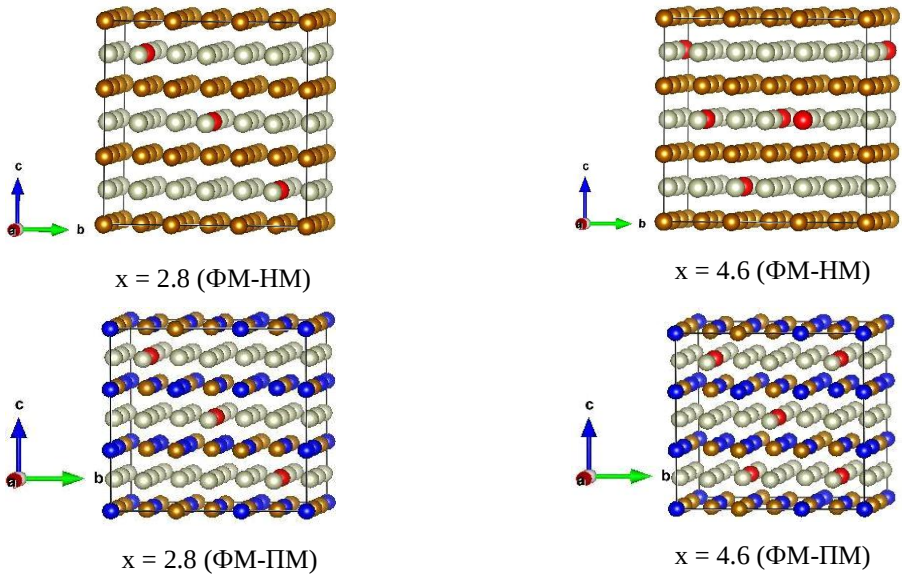


Рисунок 65. Модели суперячеек для представления различных концентраций Pd в сплаве $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ структуры B2 (тип CsCl) (x = 0; 2.3;4.7) и B1 (тип CuAu) (x = 0; 2.8; 4.6). Под каждой ячейкой указана концентрация Pd (x). Атомы родия выделены серым цветом, атомы палладия – красным, атомы железа – золотым (спин вверх) и синим (спин вниз).

Для структуры ФМ-B2 значения постоянных решетки, рассчитанные для составов $Fe_{50}Rh_{50}$ и $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, составляют 3.004 Å и 3.005 Å; в случае состава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ наблюдается небольшое искажение кубической ячейки до тетрагональной с соотношением c/a = 0.98 (a = 3.041 Å; c = 2.991 Å); эти же параметры решетки для структуры типа АФМ-B2 равны 2.987 Å, 2.988 Å и 2.992 Å, соответственно. В случае аналогичных составов ($Fe_{50}Rh_{50}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$) для ФМ-B1: 3.787 Å, 3.794 Å и 3.802 Å; для НМ-

B1: 3.680 Å, 3.682 Å и 3.684 Å; для ПМ-B1: 3.843 Å и 3.852 Å. Полученные расчетные значения находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (*Рисунок 82*) и свидетельствуют об отсутствии магнитной упорядоченности гамма-фазы, имеющей структуру B1. Незначительное увеличение параметров решетки (по сравнению с экспериментальными данными) связано с тем, что теоретические расчеты не учитывают спин-орбитальные взаимодействия. Экспериментальные данные о наличии тетрагонализации кристаллической решетки сплава FeRh при добавлении палладия [58,522,526,552] теоретически проверены путем вычисления межатомных расстояний. Расстояние до первого ближайшего соседа (NN) между атомами Pd-Fe для составов $Fe_{50}Rh_{47.7}Pd_{2.3}$ и $Fe_{50}Rh_{45.3}Pd_{4.7}$, составляет около 0.03 Å. В случае структуры B1 расстояния NN между атомами Pd-Rh (оба атома находятся в одной плоскости 001) варьируются в пределах 0.04÷0.05 Å, при этом изменений расстояний между атомами Pd-Fe (0.01 Å) не наблюдается.

На *Рисунке 66* показаны зависимости полной энергии фаз для различных типов кристаллических структур.

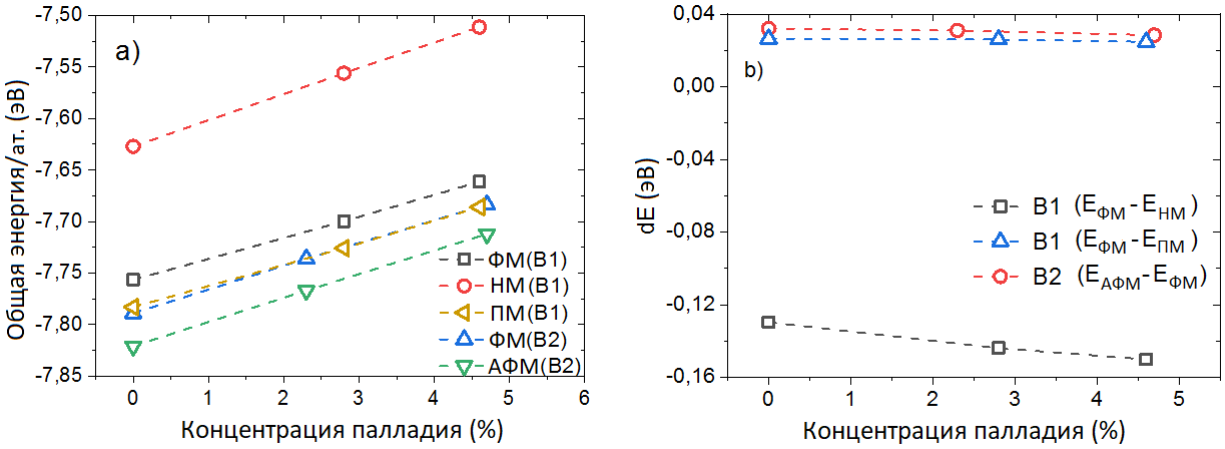


Рисунок 66. (*а) Вычисленные значения суммарной энергии в зависимости от концентрации Pd для сплава* $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ *со структурой B2 и B1.* (*б) Красная линия соответствует разности энергий (dE) между фазой АФМ и фазой ФМ в структуре B2; серая линия – между фазой ФМ и фазой НМ в структуре B1; синяя линия – фазой ФМ и фазой ПМ в структуре B1*

В случае структуры B2 антиферромагнитное упорядочение несколько более стабильно, чем ферромагнитное, на 0.03 эВ. В случае структуры B1 энергия вычислялась с учетом спиновой поляризации (ФМ), неспиновой поляризации (НМ) и произвольно ориентированных спиновых моментов (ПМ). В этом случае ферромагнитный порядок более

стабилен, чем немагнитный (в указанном выше смысле), на десятую часть эВ, незначительно увеличиваясь по мере роста x (0.13/0.14/0.15 эВ). При этом расчет парамагнитной фазы методом произвольно ориентированных спинов (ПМ) показал, что такое состояние более стабильно, чем ферромагнитное. Таким образом, для обеих структур наблюдается увеличение суммарной энергии системы при замене атомов родия на атомы палладия. Результат расчета энергии для ПМ фазы методом произвольно ориентированных спинов хорошо согласуется с экспериментальными значениями, указывающими на парамагнетизм гамма-фазы.

На *Рисунке 67* показаны значения магнитных моментов атомов Fe, Rh и Pd для ФМ ФМ обеих структур (B2 и B1).

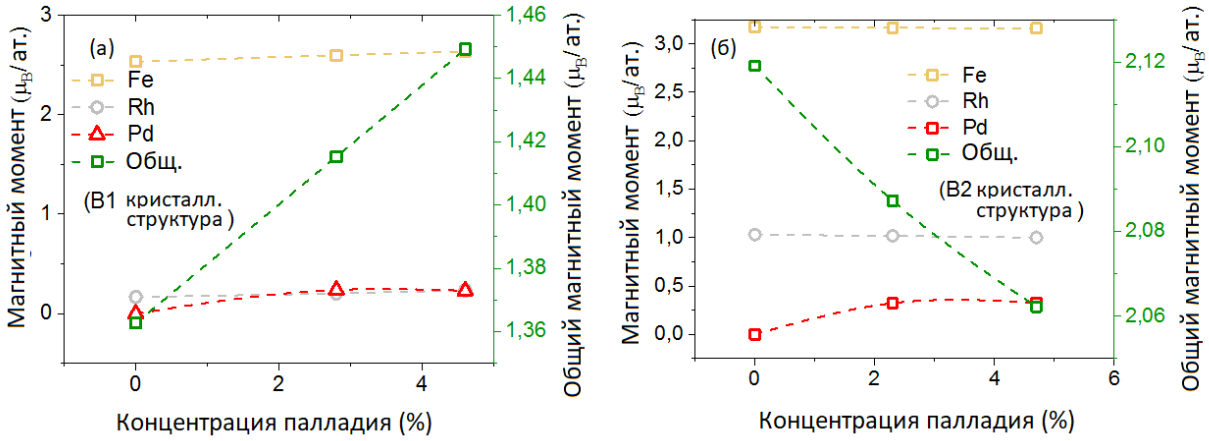


Рисунок 67. Магнитные моменты атомов для спиновой конфигурации ФМ фазы при различных концентрациях Pd для (а) структуры B1 и (б) структуры B2. Общая намагниченность ячейки на атом показана на правой оси.

Для структуры типа B2 значения магнитных моментов на атом железа немного уменьшаются по мере увеличения концентрации Pd (3.18, 3.17 и 3.16 μ_B/Fe), в отличие от структуры B1, где наблюдается небольшой рост значений (2.53, 2.60 и 2.64 μ_B/Fe), хотя они меньше, чем наблюдаемые в структуре B2. Другим отличием является значения магнитного момента для атомов родия (0.17, 0.20 и 0.23 μ_B/атом), которые составляют около десятой части значений, рассчитанный для структуры B2 (1.03, 1.02 и 1.00 μ_B/Rh). Для атомов палладия получены значения одного порядка: 0.2 μ_B/Pd и 0.3 μ_B/Pd для структур B1 и B2, соответственно. В результате суммарный магнитный момент ячейки уменьшается/увеличивается с концентрацией Pd для структур B2/B1, соответственно. Экспериментальные значения магнитных моментов/атом в рассматриваемых образцах по данным дифракции нейтронов (*Рисунок 83*) хорошо согласуются с расчетными результатами. Результаты моделирования показывают, что в ферромагнитном состоянии

уменьшение магнитного момента на кристаллическую ячейку связано с уменьшением магнитного момента/Fe по мере роста концентрации Pd. Оно является следствием снижения обменного интеграла в результате тетрагонализации кристаллической решетки типа B2. Как следует из предыдущей главы, при рассмотрении механизмов магнитного фазового перехода первого рода в сплавах семейства железо-родий важно учитывать взаимодействия в обеих подсистемах сплава: кристаллической (энергия фононов) и магнитной (энергия спиновой подсистемы). При высоких температурах доминирует тепловая энергия, и система переходит в парамагнитное состояние. При температурах ниже температуры Кюри сплав может находиться либо в АФМ, либо в ФМ состоянии в зависимости от расстояния между атомами. Фазовый переход АФМ-ФМ может быть вызван либо температурой, либо внешним магнитным полем. Следовательно, уменьшение константы обмена (которая зависит от межатомного расстояния) должно привести к снижению тепловой энергии, необходимой для начала фазового перехода из-за вклада фононов. В работе [416] свободную энергию системы записывают как:

$$F(\Omega,T) = E_{NM}(\Omega) - k_B T \sum_{i=1}^{3N} \ln\left[\frac{\omega_i}{k_B T}\right] + F_M(\Omega,T) \qquad (48)$$

где $F(\Omega,T)$ – свободная магнитная энергия, $E_{NM}(\Omega)$ – немагнитный вклад, Ω – объем на атом, ω_i –колебательные частоты $\{\omega_i, i = 1,3N\}$. Согласно формуле (48) температура является переменной, определяющей энергию фонона (второй член) и энергию магнитной подсистемы (третий член). Снижение энергии первого и третьего членов свободной энергии за счет тетрагонализации приводит к уменьшению значения энергии фононов, необходимой для изменения упорядоченности спиновой подсистемы. Энергия фононной подсистемы пропорциональна температуре, следовательно, ее уменьшение приводит к снижению температуры, при которой в ходе эксперимента наблюдается фазовый переход АФМ-ФМ.

На *Рисунке 68* представлена полная плотность состояний (DOS) для ФМ и АФМ магнитных конфигураций структуры B2, а также локальная (LDOS), соответствующая 3d-состояниям железа, 4d-состояниям родия и 4d-состояниям палладия. Зависимости DOS для конфигураций ФМ качественно одинаковы во всех исследованных структурах с сильной гибридизацией между 3d-состояниями Fe и 4d-состояниями Rh. При этом вблизи уровня Ферми преобладают 3d-состояния железа (оранжевые линии). Увеличение концентрации палладия приводит к изменению плотности электронных состояний вблизи значения E_F с незначительным увеличением для наиболее нестабильных систем. В случае ФМ структуры B2 основной вклад в значение DOS вносят состояния со спином «вниз» в отличие от случая

ФМ состояния структуры B1 (*Рисунок 69*) при той же концентрации палладия, где основной вклад вносят состояния со спином «вверх».

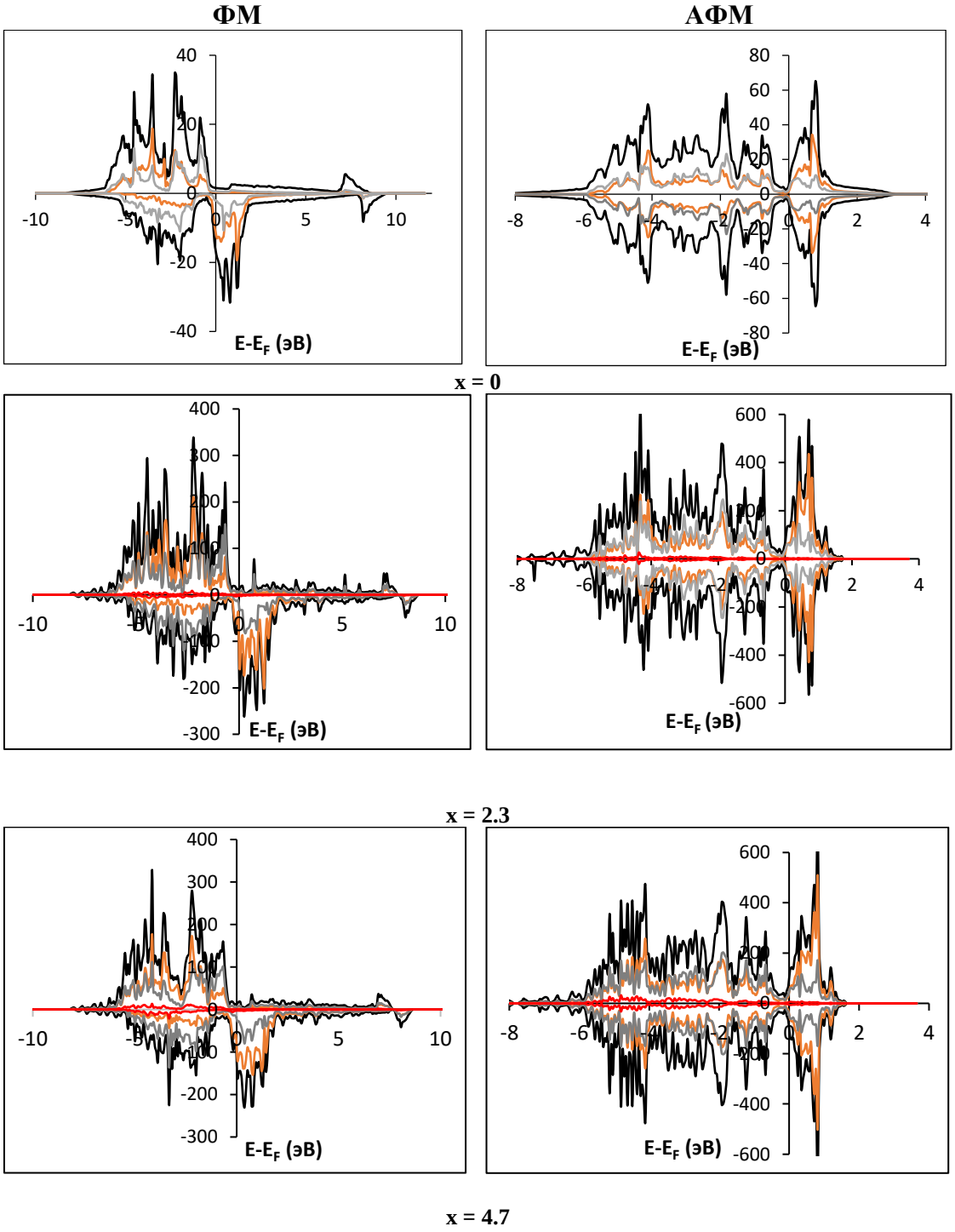


Рисунок 68. Плотность состояний (DOS) сплава $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ (x = 0, 2.3 и 4.7), полученная из расчетов спиновой поляризации для ФМ (левая часть) и АФМ (правая часть) фаз. Начало энергетической шкалы соответствует уровню Ферми. Состояния со спином «вниз» нанесены на график в виде отрицательных значений для наглядности. Полное

значение DOS обозначено черным цветом, LDOS для 3d Fe – оранжевым, 4d Rh – серым и 4d Pd – красным.

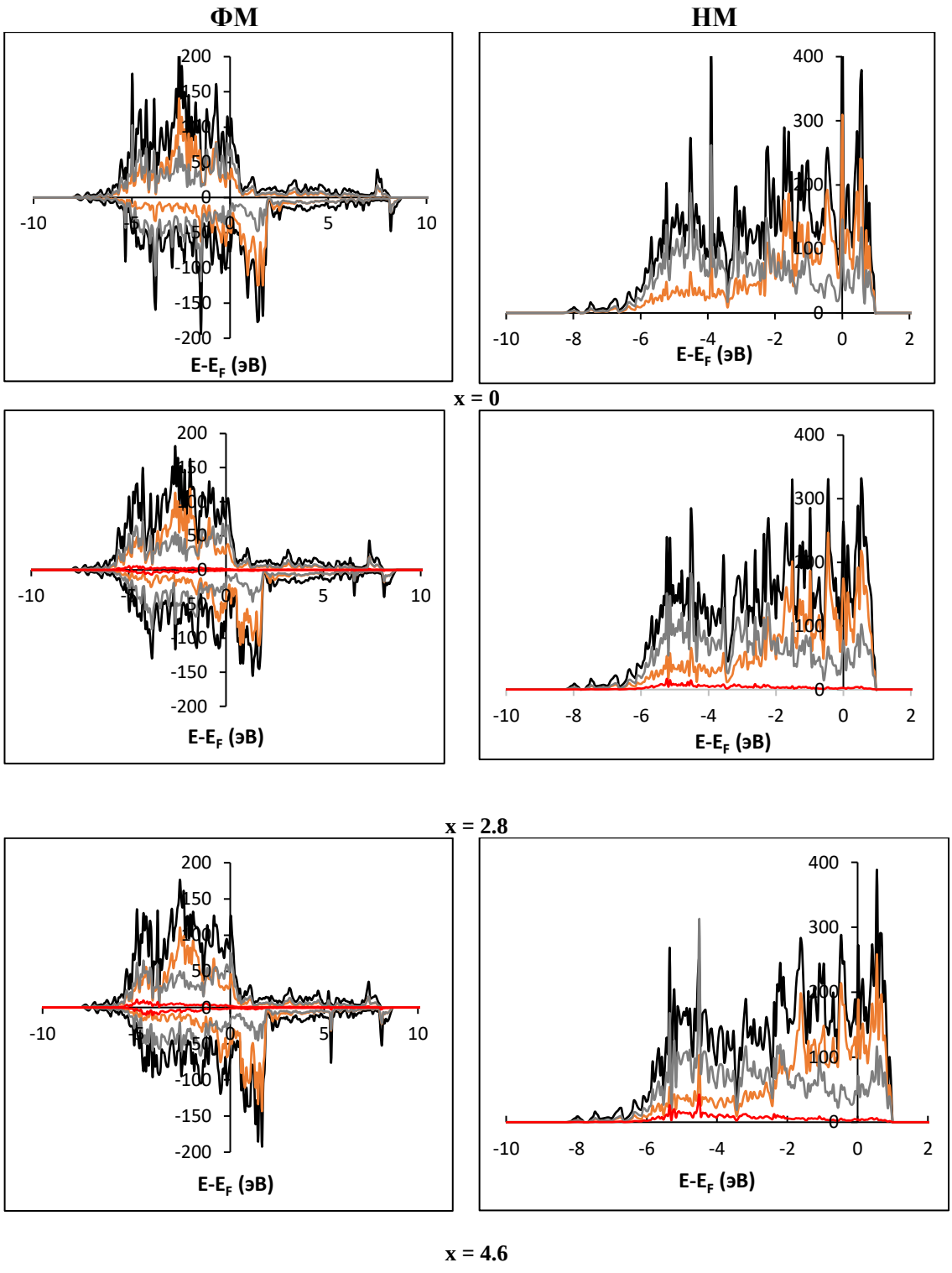


Рисунок 69. Плотность состояний (DOS) сплава $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$ (x = 0, 2.3 и 4.7), полученная из расчетов спиновой поляризации для ФМ (левая часть) и НМ (правая часть) фаз. Начало энергетической шкалы соответствует уровню Ферми. Состояния со спином «вниз» нанесены на график в виде отрицательных значений для наглядности. Полное значение

DOS обозначено черным цветом, LDOS для 3d Fe – оранжевым, 4d Rh – серым и 4d Pd – красным.

Причиной антиферромагнетизма в рассматриваемых сплавах является разница между состояниями со спином вверх и спином вниз [425]. Интересно отметить изменения, наблюдаемые в намагниченности атомов Fe и Rh для таких конфигураций АФМ. Они объясняются тем, что состояния Rh с заданной проекцией спина гибридизуются со спиновыми состояниями Fe на локальной подрешетке и таким же образом со спинами вниз на другой локальной подрешетке. В результате магнитный момент атомов родия равен нулю в фазе АФМ, при этом атомы железа приобретают значения моментов, близкие к тем, которые они имеют в фазе ФМ. При этом структура максимумов в LDOS отражает сильную спиновую поляризацию, как в случае с ФМ фазой. Кроме того, это свидетельствует о том, что атомы родия не усредняют влияние двух противоположных состояний Fe, а локально гибридизуются со спиновыми состояниями вокруг них. Аналогичное поведение наблюдается и для значений магнитного момента палладия (расположенного в местах Rh), которое меняется от 0.3 μ_B/Pd (ФМ) до 0 (АФМ). Следовательно, формирование магнитного момента Rh/Pd определяется сильной ковалентностью между ним и поляризованными спиновыми состояниями ближайших соседних атомов железа. Влияние типа структуры проявляется в случае структуры B1, где ближайшими соседями атомов палладия являются атомы Fe (верхняя и нижняя плоскости) и Rh (в той же плоскости), соответственно, при замене Rh на Pd магнитные моменты палладия практически не изменяются (около 0.2 μ_B/Pd) (*Рисунок 67(а)*).

На *Рисунке 70* представлены значения LDOS 4d состояний Pd для различных концентраций палладия в сплаве.

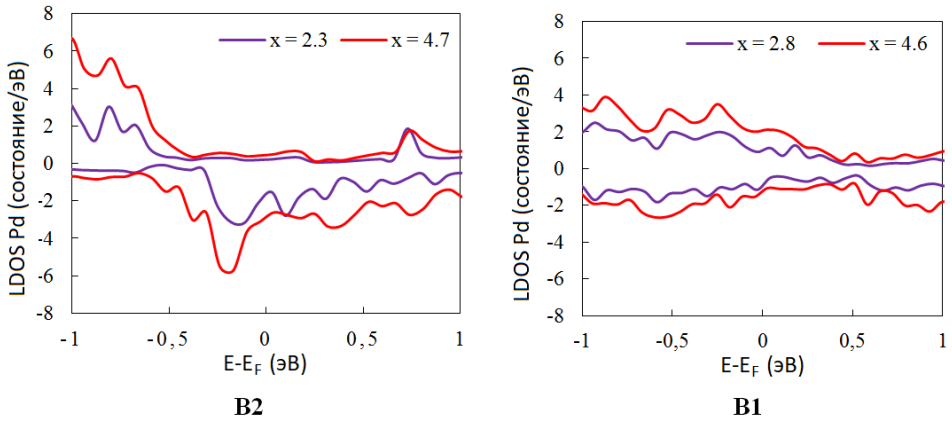


Рисунок 70. Локальные 4d состояния Pd в состоянии B2-ФМ при различном содержании Pd. Состояния со спином «вниз» нанесены на график в виде отрицательных значений для наглядности.

В *Таблице 12* рассчитана спиновая поляризация на атомах палладия для решеток B2 и B1 и различных Pd. Интегрирование локальных плотностей состояний проводилось в симметричном диапазоне от -1 до 1 эВ. Спиновая поляризация на атом в решетке B2 намного больше, чем в решетке B1. Этот факт может быть одной из возможных причин отсутствия ферромагнитного упорядочения в фазе B1. Кроме того, для обеих кристаллографических ячеек наблюдается тенденция к уменьшению спиновой поляризации на атомах Pd по мере увеличения их концентрации. Этот результат объясняется уменьшением значения *s-d* гибридизации из-за снижения числа атомов родия, обладающих неспаренным *s*-электроном на внешней оболочке.

Таблица 12. Расчетные параметры локальных *4d* состояний палладия в фазе B2-ФМ для разных концентраций палладия в сплаве.

	$Fe_{50}Rh_{47.7}Pd_{2.3}$			$Fe_{50}Rh_{45.3}Pd_{4.7}$		
	Спин «вверх»	Спин «вниз»	Поляризация	Спин «вверх»	Спин «вниз»	Поляризация
B2	2.795	-4.583	0.24	1.3	-2.21	0.26
B1	3.774	-3.379	0.05	2.224	-1.937	0.07

Экспериментальное изучение структурных и магнитотепловых свойств сплавов железо-родий-палладий

В данной части настоящей главы, в дополнение к ранее описанному в Главе 3 образцу $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ (используемого в Главе 4 в качестве опорного) были изучены образцы объемных сплавов следующего стехиометрического состава $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, полученные методом дуговой плавки. Химический состав сплава определяли с помощью электронно-зондового микроанализатора EPMA (JEOL JXA-8800RL, JEOL Ltd.). Структуру полученных сплавов FeRhPd анализировали методом рентгенографии с использованием *K*-линии меди рентгеновского дифрактометра (M18XHF-SRA, MAC Science Co. Ltd.). Значения параметра решетки составляют 2.974 Å, 2.992 Å и 2.997 Å для образцов $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, соответственно.

Количественный микроструктурный анализ сплавов проводили методом дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD) на базе сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Подготовку образцов к анализу проводили путем механической полировки с использованием суспензии коллоидного кремнезема. Результаты получены путем

автоматической обработки изображений в системе EBSD AZtechHKL, связанной со сканирующим электронным микроскопом FEG-SEM, работающему при 15 кВ. Из Главы 3 настоящей работы известно, что бинарный сплав FeRh при комнатной температуре имеет в своем составе три фазы: альфа-ферромагнитную фазу (альфа-1, пространственная группа Pm-3m), альфа-фазовый переход от антиферромагнитной фазы, являющийся вариацией ферромагнитной фазы (альфа-2, пространственная группа Pm-3m) и гамма-фазу (пространственная группа Fm-3m). Для получения кристаллографических параметров (которые используются при анализе EBSD изображений) каждой фазы на образцах был проведен рентгеновский дифракционный анализ с использованием синхротронного излучения с длиной волны 0.1033 нм. Предварительная обработка проводилась методом Ритвельда с использованием программного обеспечения GSAS [553], с помощью которого были получены следующие значения параметров решетки: 0.3003, 0.2978 и 0.3752 нм для альфа-1, альфа-2 и гамма-фазы, соответственно.

Спектры XAFS (тонкая структура спектров поглощения рентгеновских лучей) в области К-края поглощения железа получены на канале пучка BL9C в КЕК (High Energy Accelerator Research Organization), Национальной лаборатории физики высоких энергий, г. Цукуба, Япония. Спектры XAFS в области К-края поглощения палладия получены на каналах NW10 и BL11S2 источника синхротронного излучения Photon Factory Advanced Ring, Айчи, Япония. Измерения макроскопических магнитных свойств проводились с использованием вибрационного магнитометра VSM Lakeshore 7407 Series в широком диапазоне температур. Нагрев и охлаждение образца осуществляли со скоростью 2 К/мин, перегрев не превышал 0.5 К. Выбор температуры, при которой следует сравнить величину намагниченность в образцах с разной концентрацией палладия, является основной проблемой. Образцы имеют различные значения температуры фазового перехода АФМ-ФМ в зависимости от поля. Поэтому была разработана методика измерений, позволяющая сравнивать намагниченности образцов с различными температурами магнитного фазового перехода первого рода для проведения корректного анализа (*Рисунок 71*).

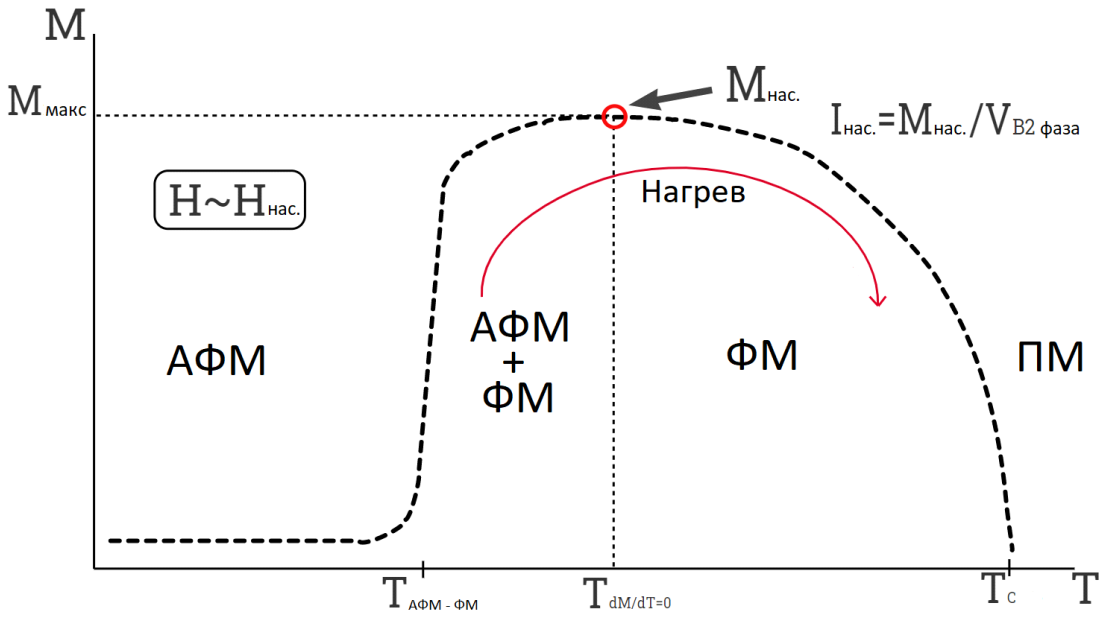


Рисунок 71. Схематическое изображение процесса определения намагниченности насыщения путем измерения температурной зависимости магнитного момента образца.

Во-первых, для всех образцов необходимо измерить температурную зависимость намагниченности образцов в поле, величина которого превышает поле насыщения данного образца. Наличие внешнего магнитного поля приведет к снижению температуры фазового перехода, но, с другой стороны, измерения в условиях низкого поля не могут дать информацию о намагниченности образцов. Полученная характеристика используется для нахождения минимума производной намагниченности. Температура, при которой реализуется минимум производной ($T_{dM/dT=0}$), обеспечивает «максимальное ферромагнитное» состояние системы. При более низких температурах в сплаве частично присутствует АФМ фаза, при более высоких образец уже начинает переходить в парамагнитное состояние. После определения магнитного момента образца при найденной таким образом температуре необходимо разделить измеренное значение на объем ферромагнитной фазы. Известно, что в сплавах на основе FeRh в условиях околокомнатной температуры гамма-фаза является парамагнитной, поэтому намагниченность рассчитывали по объему фазы B2, процентную долю которой определяли посредством анализа методом EBSD.

Эксперименты по дифракции нейтронов с использованием времяпролетной методики были выполнены на оборудовании NOMAD [500], Spallation Neutron Source, ORNL, США. Эта установка предназначена для получения дифракционных данных в широком интервале векторов рассеяния, а сочетание короткой пролетной базы (19.5 м) с

одним из самых высоких доступных потоков нейтронов позволяет проводить измерения на очень маленьких образцах. Значение частоты импульсов в нейтронном пучке – 60 Гц, а диапазон длин волн номинально отцентрирован на 1.5 Å, что позволяет использовать для экспериментов нейтроны в диапазоне длин волн 0.3 Å - 3 Å. NOMAD оснащен четырьмя детекторами, расположенными под углами рассеяния 2θ=31^0, 67^0, 122^0, 154^0. В настоящей работе использовались дифрактограммы, полученные на двух детекторах, расположенных 2θ=31^0 (D1) и 2θ=122^0 (D3). D1 покрывает магнитные пики в диапазоне малых значений векторов рассеяния, в то время как D3 обеспечивает наилучшее разрешение и покрывает диапазон больших значений q.

Для проведения экспериментов, небольшое количество каждого образца (около 300 мг) было измельчено в порошок в наполненном гелием перчаточном боксе и запечатано в тонкостенный ванадиевый контейнер диаметром 6 мм. Контейнер обдувался потоком рабочего газа (Ar), температура газа контролировалась в точке выхода из системы подачи газа. Дифрактограммы измерялись сначала при охлаждении от 370 K до 218 K, затем – при нагреве от 218 K до 370 K с шагом по температуре ΔT = 3 K. Важно отметить, что в цикле охлаждения использовался режим развертки (постоянное изменение температуры), и температура контролировалась не внутри контейнера с образцом, поэтому возможно небольшое смещение результатов по температуре (зависит от нагрева или охлаждения, материала держателя, размера образца, тепловых свойств образца и т.д.)

Обработка данных нейтронной дифракции методом Ритвельда [554] проводилась с использованием пакета Fullprof Suite [555]. Экспериментальные значения магнитных форм-факторов атомов Fe и Rh в сплаве FeRh взяты из работы [123]. Значение магнитного форм-фактора рассеяния ионов Fe^{3+} и Rh^{1+}из Fullprof находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями для атомов Fe и Rh в составе сплава $Fe_{50}Rh_{50}$. Соответственно, в настоящей работе при обработке результатов, полученных на всех образцах, использовались стандартные значение форм-факторов для Fe^{3+} и Rh^{1+}.

Пространственные визуальные данные о характере перехода в поле 1 Тл были получены на образце состава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ с размерами 3 x 3 x 2 $мм^3$ (сканированная поверхность образца отмечена на вкладке *Рисунок 89*) с применением метода Холловской магнитометрии.

Магнитометр на основе эффекта Холла был изготовлен в лаборатории Блэкетта (Imperial College, Лондон, Великобритания). Датчик Холла в магнитометре измеряет индукцию с чувствительностью 1 мкТл/$(Гц)^2$ в температурном интервале 5-300 K.

Измеряется только та часть магнитного потока, которая проходит через так называемую активную зону датчика. Схематическое изображение датчика Холла представлено на *Рисунках 72 (а), (б)*.

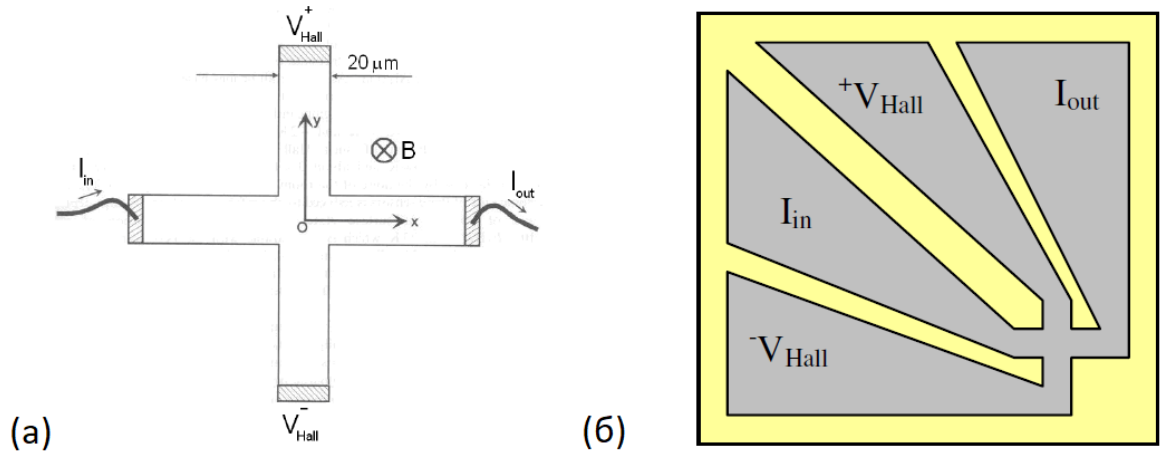


Рисунок 72. (а) InSb датчик Холла с токовой шиной и шиной напряжения. Место пересечения шин - активная измерительная зона. (б) Полный вид датчика Холла с шинами (темный) на подложке (светлый). Место пересечения шин - в нижнем правом углу рисунка.

Он состоит из токовых линий, по которым подается переменный управляющий ток (частота 2 кГц) и шин напряжения, в которых измеряется падение напряжения. Магнитное поле перпендикулярно плоскости датчика, в результате эффекта Холла (из-за силы Лоренца) возникает противоположно направленное и компенсирующее электрическое поле согласно соотношению $-ev_d B = -eE_y$, где e - заряд электрона, v_d - скорость дрейфа электронов. Индуцированное при этом напряжение Холла пропорционально величине магнитной индукции и детектируется с помощью синхронного детектора, настроенного на частоту управляющего тока. Активная зона датчика обычно имеет размер 20×20 мкм^2 и изготовлена из InSb, допированного Te, на подложке GaAs (*Рисунок 72(б)*).

На *Рисунке 73* представлен вид датчика в сборе, он помещается в сверхпроводящий магнит вибрационного магнитометра. Датчик Холла прикрепляется к одному из концов стержня, который крепится за середину и механически двигается в трех направлениях с помощью шаговых двигателей с точностью передвижения 1 мкм. Затем образец прикрепляется к одной из пары емкостных пластин, отстоящих на небольшом расстоянии друг от друга. Как только датчик касается поверхности образца, пластины сближаются, и емкость увеличивается. Таким образом, регулируется высота расположения сенсора над поверхностью образца перед измерением во избежание контакта сенсора и образца. Датчик

Холла располагается перпендикулярно направлению поля и наклоняется на 10-20 град. так, чтобы активная зона была расположена максимально близко к образцу.

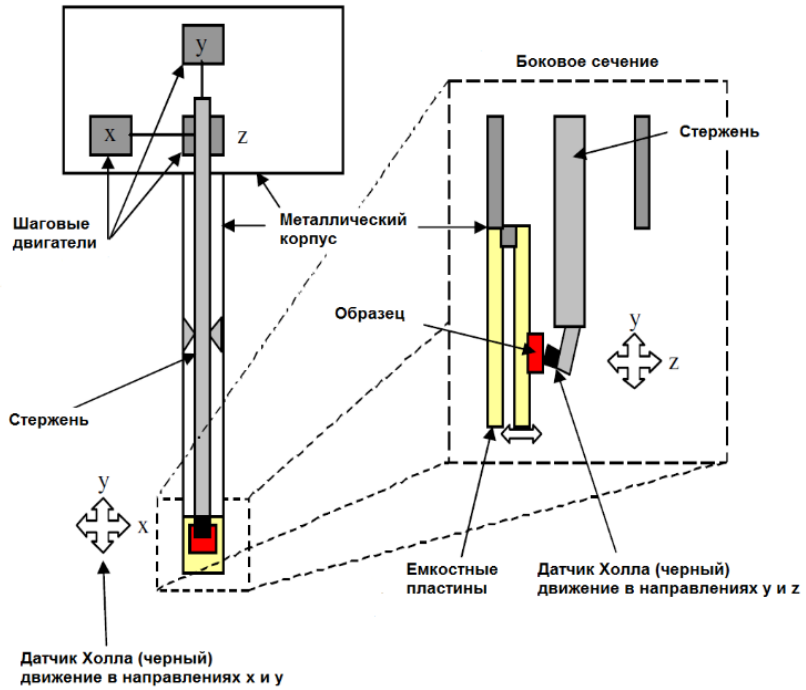


Рисунок 73. Схема магнитометра на основе эффекта Холла. На вкладке представлено боковое сечение датчика Холла, расположенного близко к образцу и наклоненного на 10-20 град.

Изображения поверхности получаются в результате сканирования Холловским датчиком, расположенным на расстоянии приблизительно 10 мкм от плоской поверхности образца. Согласно модели магнитного диполя, поле ослабевает с расстоянием как $1/z^3$, поэтому контрастность изображений ухудшается при увеличении расстояния между зондом и образцом, что накладывает определенные требования на степень шероховатости поверхности. В общем случае, не существует шаблонов изображений, согласно которым можно судить о наличии той или иной магнитной фазы. Датчик позволяет регистрировать только величину сигнала «собственного» магнитного поля. В данном случае терминологически некорректно говорить о внутреннем поле образца, так как $B_{внутр} = \mu_0(H_{внутр} + M)$, где $H_{внутр} = H_{внеш} - NM$, необходимо учитывать приложенное внешнее магнитное поле. Кроме того, поле измеряется вне объема образца, поэтому возможно незначительное уменьшение величины по сравнению со значением «истинного» внутреннего поля. Поэтому измерение характеризует информацию о магнитном поле за счет магнитного момента образца при заданном значении внешнего поля и температуры

(используется термин «собственное» магнитное поле образца). В отдельных случаях (в образце присутствуют только две очевидно разные магнитные фазы, например, ФМ и АФМ, при этом измерение происходит в слабом магнитном поле) темные контрастные области изображения однозначно соответствуют ФМ фазе, светлые - АФМ, при этом существование фаз может быть различимо на масштабе от 30 до 300 мкм. [41] В общем случае слабомагнитные фазы, например, АФМ и ПМ, практически неотличимы без привлечения данных других экспериментальных методик. Аналогичная проблема наблюдается в случае поиска АФМ и ФМ фаз в слабом магнитном поле, когда моменты ФМ не совпадают с направлением поля датчика.

Сканирование проводилось в сверхпроводящем соленоиде, создающем магнитное поле до 4 Тл, производства Oxford Instruments Cryostat. До начала сканирования образец был нагрет до 350 K в нулевом поле, затем охлажден до 290 K; по достижении данной температуры было приложено внешнее магнитное поле 1 Тл. Изображения поверхности снимались при постоянной температуре для ее заданных значений в процессе охлаждения до 194 K и затем при нагреве до 291 K. Для каждого скана поверхности величина внешнего магнитного поля вычиталась с помощью программных средств, оставляя только вклад магнитного момента образца.

EXAFS

Изучение процесса тетрагонализации кристаллической решетки в случае добавления палладия проводилось с помощью анализа EXAFS. На *Рисунке 74* показана температурная зависимость $k^3\chi(k)$ на K-краю поглощения железа для (a) сплавов $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и (b) сплавов $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, где $\chi(k)$ – нормализованная EXAFS, которая характеризует относительные изменения сечений фотоионизации по сравнению с атомными за счет влияния окружения [556], k – волновое число фотоэлектрона. Рентгеновское излучение поглощается центральными атомами (в данном случае K-край поглощения палладия), а испущенный фотоэлектрон с уровня 1s рассеивается на окружающих атомах (в данном случае, железа и родия). В результате из-за интерференции набегающего и испущенного фотоэлектронов коэффициент абсорбции демонстрирует осцилляционное поведение. Максимальная температура криокулера, доступная в экспериментальной установке, составляет 300 K, спектры EXAFS были сняты в диапазоне температур 100-300 K, с меньшим шагом вблизи фазового перехода АФМ-ФМ в обоих образцах, легированных палладием.

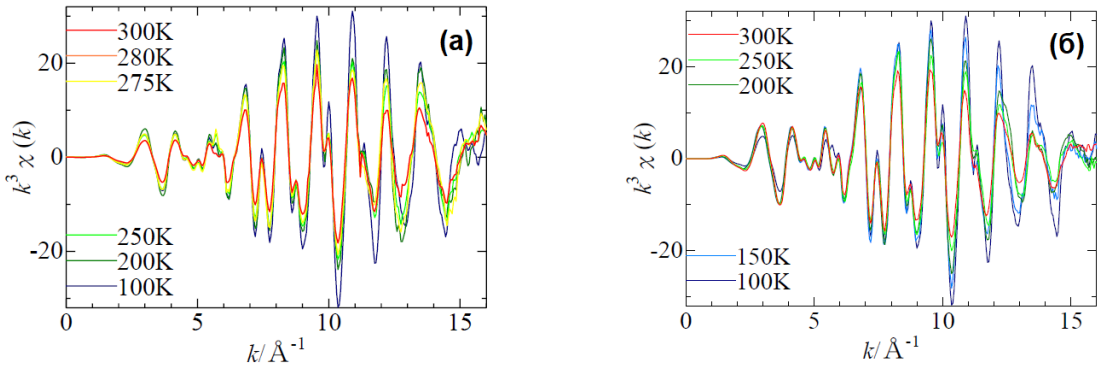


Рисунок 74. Температурная зависимость $k^3\chi(k)$ спектров XAFS на К-краю поглощения железа для сплавов (а) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и (б) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$.

Четкие сигналы EXAFS $k^3\chi(k)$ регистрируются до значения k=16 Å^{-1} (верхняя граница выбирается там, где отношение сигнал/шум еще не слишком мало, она зависит от типа атомов окружения, температуры и набранной статистики [556]). Фурье-анализ функции χ(k) позволяет определить вклады отдельных координационных сфер, при этом в настоящей работе для определения межатомных расстояний Фурье-преобразование является только предварительным этапом обработки. Дальнейший анализ спектров XAFS был выполнены с помощью программ Athena и Artemis [557]. Полученные Фурье-спектры для железа практически совпадают с соответствующими зависимостями в бинарном сплаве FeRh [528], опубликованными раннее.

Соответственно, при анализе результатов EXAFS в настоящей работе основное внимание сосредоточено на поведении атомов палладия и получении структурных параметров трехкомпонентных сплавов. На *Рисунке 75* представлена температурная зависимость $k^3\chi(k)$ на К-краю поглощения палладия для (а) сплавов $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и (б) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$.

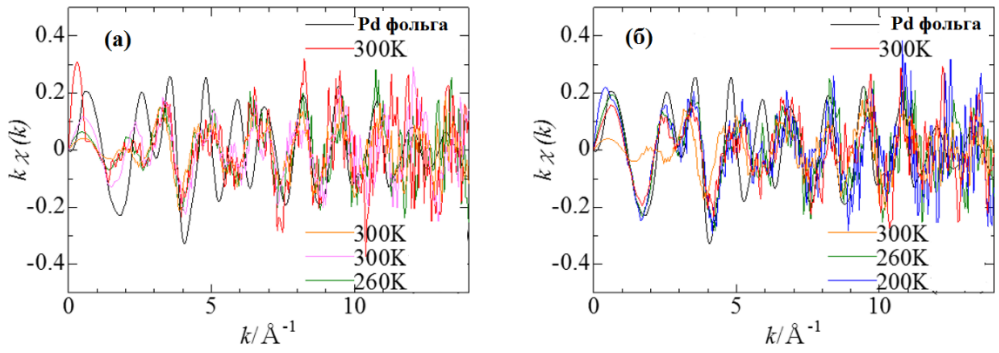


Рисунок 75. Температурная зависимость kχ(k) спектров XAFS на К-краю поглощения железа для сплавов (а) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и (б) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. Для сравнения добавлены спектры чистого палладия (черная линия).

Качество данных спектра XAFS на K-крае поглощения палладия, по-видимому, недостаточно, поскольку энергия выхода флуоресценции *K*-линии поглощения палладия довольно близка к энергии родия, а концентрация Pd в изучаемых образцах относительно мала. При этом, в настоящей работе впервые в мире удалось получить данные спектров XAFS для трехкомпонентных сплавов типа FeRhPd, так как значения $k\chi(k)$ и соответствующие Фурье-спектры для сплавов отличаются от соответствующих зависимостей чистого металла.

На *Рисунке 76* показана температурная зависимость межатомных расстояний в сплавах $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ для (а) ближайших соседей пара Pd-Fe (NN); полученное значение умножено на $2/\sqrt{3}$ согласно требованиям симметрии структуры B2 и (б) соседей, следующих за ближайшими, пара Pd-Rh.

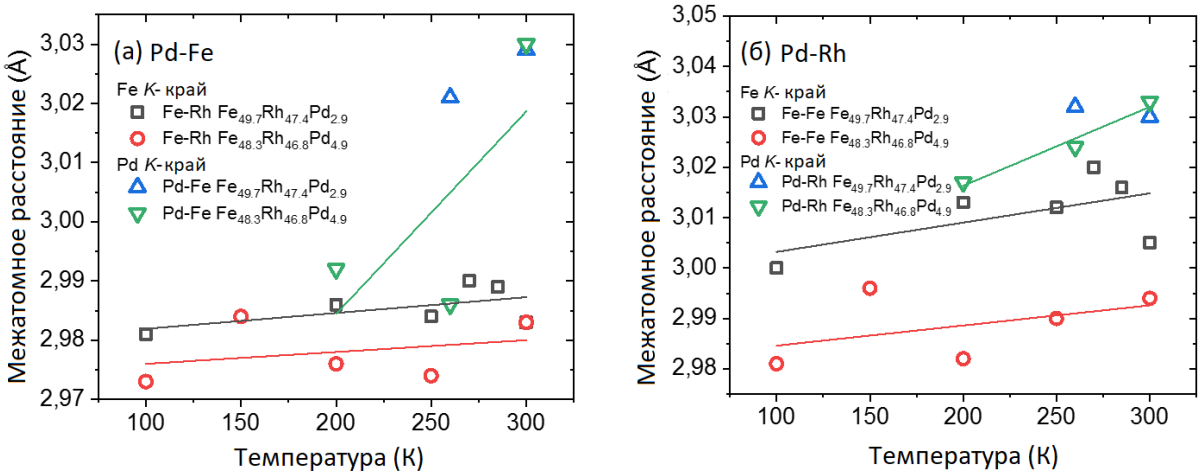


Рисунок 76. Температурная зависимость межатомных расстояний в $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ для (а) ближайших соседей (NN) и (б) соседей, следующих за ближайшими.

Расстояния между соседями, следующими за ближайшими, больше по сравнению с расстояниями между ближайшими соседями, аналогично наблюдаемому поведению в бинарных сплавах [527,528] то есть локальное искажение кристаллической решетки также существует и в сплавах FeRh, легированных Pd. При этом искажение наблюдается в более широком диапазоне температур, а не только выше температуры перехода АФМ-ФМ.

Межатомные расстояния Fe-Rh, Fe-Fe и Rh-Rh в трехкомпонентных образцах на 0.02 Å и 0.04 Å, соответственно, больше по сравнению с соответствующими значениями бинарного сплава $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ [528]. Таким образом, локальная структура вокруг атома Pd в сплавах типа FeRhPd более искажена (расстояния между атомами увеличены) по сравнению с окружением атомов Rh в бинарных сплавах. Кроме того, межатомные расстояния Pd-Fe и

Pd-Rh увеличиваются больше, чем расстояния Fe-Rh и Fe-Fe вблизи температуры перехода. Это означает, что центрами зарождения новой фазы в трехкомпонентных системах являются атомы, расположенные вблизи палладия. Таким образом, замена родия на палладий приводит к локальному искажению кристаллической решетки (ее тетрагонализации), что, в свою очередь, способствует уменьшению расстояния между атомами железа, находящимися непосредственно рядом с палладием. В результате искажения увеличивается межатомное расстояние между первым и вторым ближайшими соседями палладия, что, в свою очередь, уменьшает величину обменного взаимодействия между ними. Наличие локальной тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшение обменного взаимодействия между ближайшими атомами железа вызывает снижение температуры фазового перехода.

Сканирующая электронная микроскопия

Гипотеза о зависимости объемного содержания гамма-фазы от концентрации Pd была экспериментально проверена с помощью анализа EBSD. Карты качества изображений (*Рисунок 77*) обеспечивают хорошую индексацию дифракционных картин.

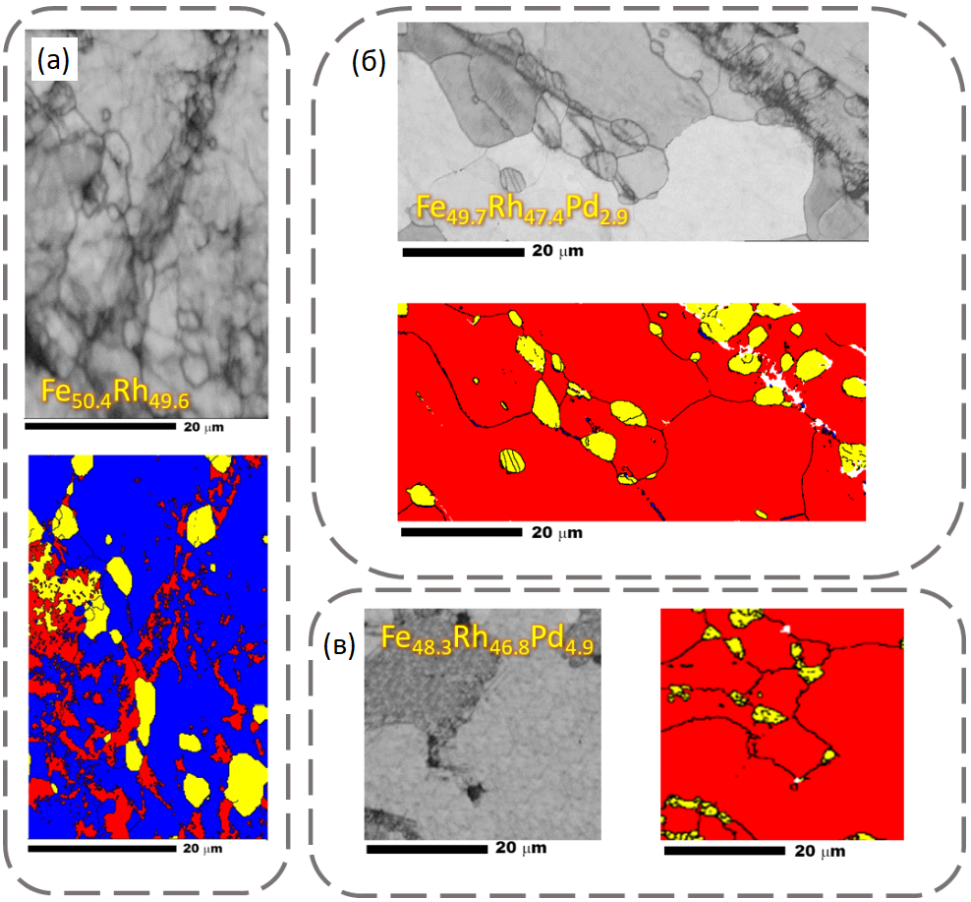


Рисунок 77. Данные анализа EBSD сплава (а) $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, (б) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, (в) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. Серые изображения обозначают карту качества изображения, цветные – карты распределения фаз (альфа 1-синий, альфа 2-красный, гамма-желтый)

На всех картах качества темные области указывают на более низкое качество дифракционной картины, в то время как более светлые области свидетельствуют о более высоком качестве изображения. Данные EBSD позволили выявить наличие трех фаз: альфа-1 (синий), альфа-2 (красный) и гамма (желтый) во всех исследованных сплавах. Видно, что фаза альфа2 (красная) предпочтительно расположена на границах альфа-зерен или на границах фаз альфа1/гамма. Этот факт подтверждает предположение о том, что на дефектах начинается рост новой фазы. Поскольку температура фазового перехода бинарной системы FeRh близка к комнатной температуре, а анализ EBSD проводился при температуре 300 К, вполне очевидно, что на карте наблюдается сосуществование фаз альфа-1 и альфа-2 (*Рисунок 77(а)*). Добавление палладия в бинарные сплавы приводит к уменьшению температуры перехода АФМ-ФМ, поэтому в образцах $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ преобладает фаза альфа-2 (*Рисунок 77(б), (в)*).

В *Таблице 13* представлены значения объемного содержания фаз, которые были определены по данным площади фаз альфа-1, альфа-2 и гамма на соответствующих изображениях.

Таблица 13. Процентное содержание доли фаз, найденное по результатам анализа EBSD для сплавов $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$

Фаза/цвет	**$Fe_{50.4}Rh_{49.6}$**	**$Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$**	**$Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$**
альфа 1/синий	66.7%	4.5%	0.7%
альфа 2/красный	26.0%	90.7%	93.2%
гамма/желтый	7.3%	4.8%	4.3%

Для уменьшения статистической погрешности было проанализировано семь изображений каждого образца (размер изображения 60×60 мкм), снятых в разных местах образца. Представленные результаты говорят о снижении объемной доли гамма-фазы по мере роста концентрации Pd, что связано с размером легирующего атома. В исследованных образцах атом родия заменяется на больший атом палладия, который с большей вероятностью располагается в объеме кубической решетке, чем в ее грани. Большинство опубликованных работ не содержат информации о процентном содержании гамма-фазы в тройных сплавах на основе FeRh, поэтому данный вопрос требует отдельного рассмотрения с использованием серии легирующих элементов.

Из *Рисунке 77* видно, что объемная доля гамма-фазы в сплавах, легированных палладием, сокращается из-за уменьшения среднего размера ее включений.

Для анализа отдельных включений гамма-фазы была собрана статистика, учитывающая их характерный размер в каждом образце (*Рисунок 78*). Изображения получены с помощью сканирующей микроскопии.

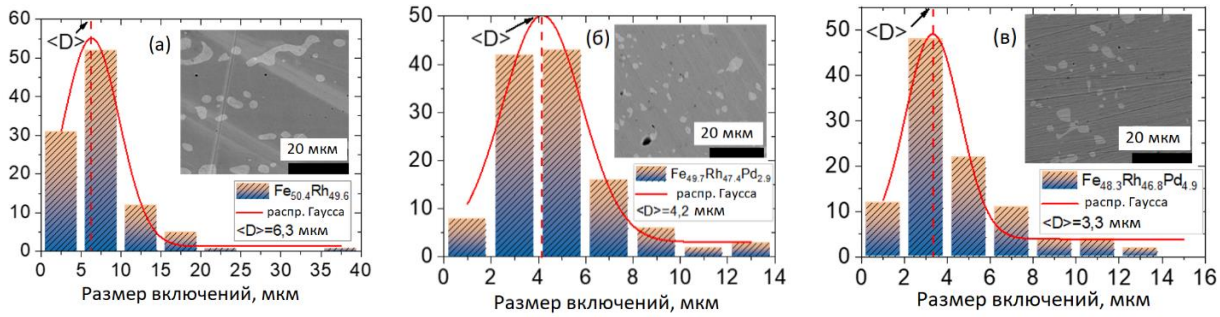


Рисунок 78. Статистический анализ характеристического размера включений гамма-фазы для образцов (а) $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$; (б) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$; (в) *$Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. На вставках показаны снимки поверхностей сплавов.*

Количество анализируемых включений для каждого из образцов превышало 100. Полученная статистика была аппроксимирована с применением распределения Гаусса с целью определения среднего размера включения гамма-фазы <D>, который составил 6.3; 4.2 и 3.3 мкм для сплавов $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, соответственно. Следует отметить, что фактический средний размер включений несколько больше, так как обсуждаемые результаты были получены в результате анализа двумерных сечений.

Элементный состав гамма-фазы в сплавах определялся с помощью анализа EDX (*Рисунок 79*).

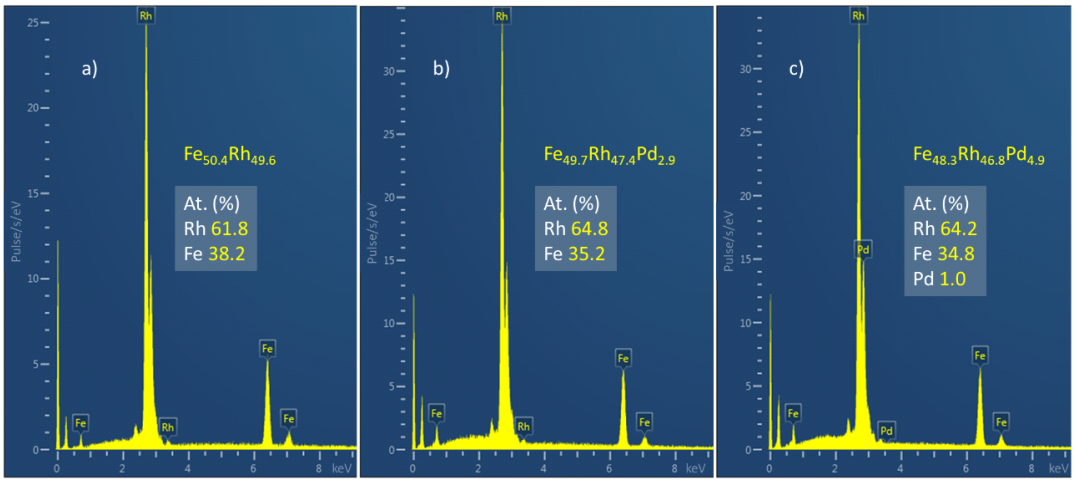


Рисунок 79. *Результаты элементного анализа образцов а) $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ б) $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ в) $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$*

Процент железа не превышает 39%. Кроме того, легирование палладием приводит к уменьшению объемной доли железа в гамма-фазе. Этот факт можно объяснить тем, что в гамма-фазе железо занимает места по бокам куба, а родий – на его вершинах. Добавление атомов палладия приводит к замещению мест железа. Этот факт объясняет причину наблюдения парамагнетизма гамма-фазовых включений в ходе эксперимента.

Нейтронная дифракция

Данные нейтронной дифракции были получены для образцов $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ и $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ при охлаждении и нагреве в температурном диапазоне 218 – 320 K, а также для опорного образца $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ при охлаждении в интервале 320 – 227 K (*Рисунок 80*, спектры для образцов $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ и $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ не представлены из-за однотипности).

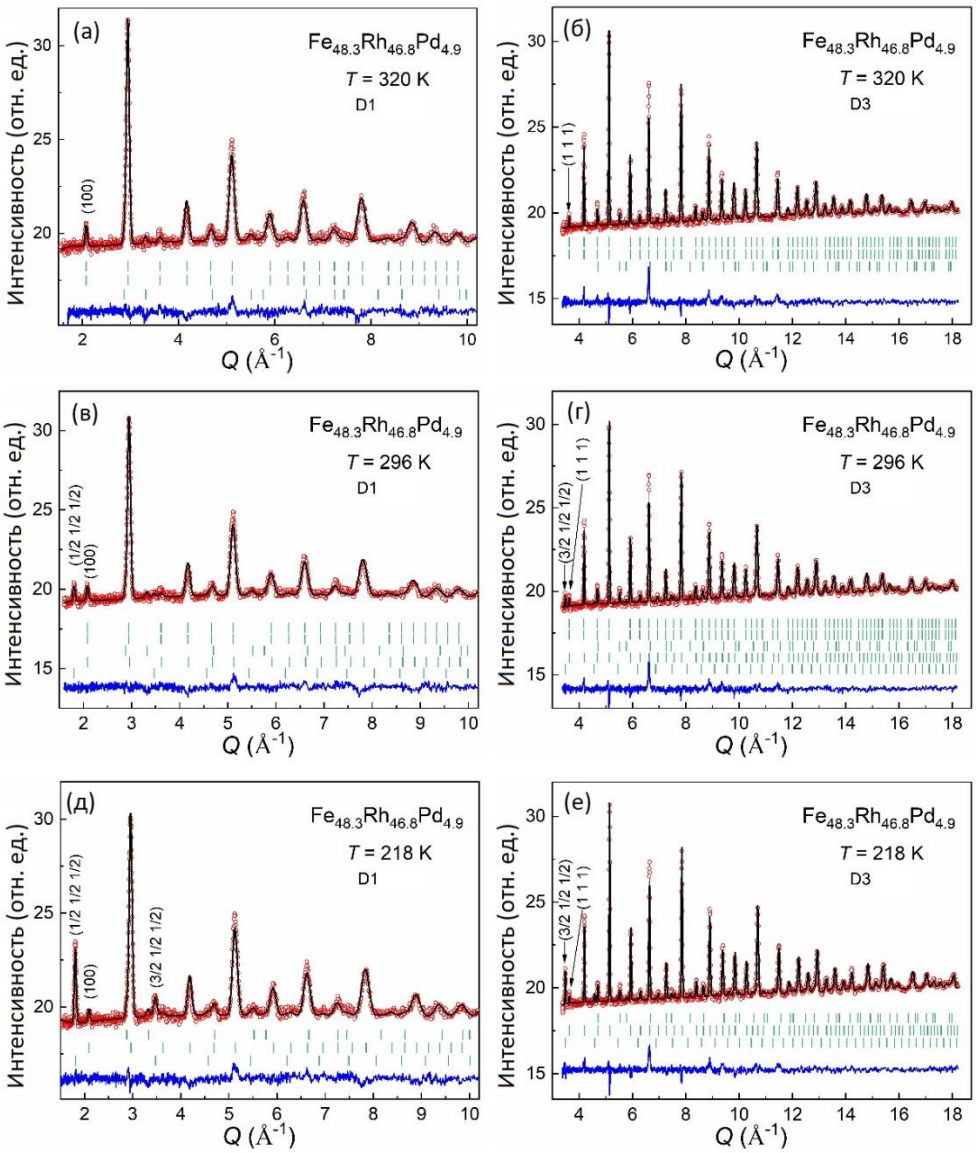


*Рисунок 80. Результаты измерения дифракции нейтронов (*а, б*) в ФМ фазе при 320 K, (*в, г*) в смешанном магнитном состоянии при температуре фазового перехода АФМ-ФМ и (*д, е*)*

в АФМ фазе при 218 K для состава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. Красные символы – результаты эксперимента, черная линия – результаты анализа, проведенного методом Ритвельда. Ряды вертикальных штрихов (зеленые) соответствуют положениями брэгговских пиков. Синим цветом в нижней части графиков представлена разница между рассчитанными и экспериментальными значениями интенсивностей.

Было обнаружено, что все образцы содержат 4÷7% гамма-фазы. Для правильной обработки низкотемпературной части спектров (ниже температуры перехода) была предложена модель смешивания ГЦК гамма-фазы и ОЦК АФМ фазы. Аналогично, для высокотемпературной части спектров (выше температуры перехода), была предложена модель смешивания ГЦК гамма-фазы и ОЦК ФМ фазы. Наконец, спектры, измеренные в непосредственной близости от температуры перехода, моделировались путем смешивания ГЦК гамма-фазы, ОЦК АФМ и ФМ фаз. Значения параметров элементарной ячейки ОЦК АФМ и ФМ фаз считались независимо. Если образец представляет собой смесь нескольких фаз, то параметры каждой конкретной фазы не зависят от параметров других фаз. Таким образом, обработка результатов проводилась в предположении, что каждый образец содержит домены трех различных кристаллических структур в узком температурном интервале, где сосуществуют АФМ и ФМ фазы: (i) АФМ домен с ОЦК структурой, (ii) ФМ домен с ОЦК структурой и (iii) небольшое количество ГЦК гамма-фазы, сохраняющееся на всем температурном интервале.

Результаты обработки для образца $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ в ФМ фазе при 320 K, в смешанном состоянии при температуре перехода 296 K, и в АФМ фазе при 218 K, представлены на *Рисунке 80*. Сильный брэгговский пик (½ ½ ½), наблюдаемыйнаблюдаемых в области малых q на детекторе D1 подавляется с ростом температуры выше температуры перехода ~296 K. При этом, пик (100) свидетельствует о существенном ФМ вкладе при высоких температурах, тогда как ФМ вклад отсутствует при температурах ниже температуры перехода.

Интенсивность пиков на дифрактограммах зависит от содержания фазы, то есть правильное описание дифрактограммы подразумевает определение содержания всех фаз в образце. Массовые доли АФМ и ФМ фаз в образцах представлены на *Рисунке 81*.

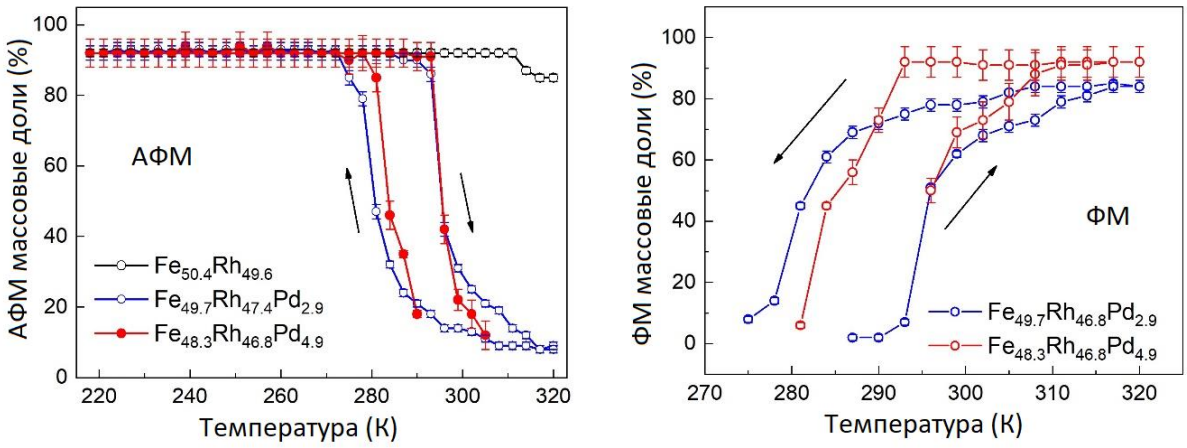
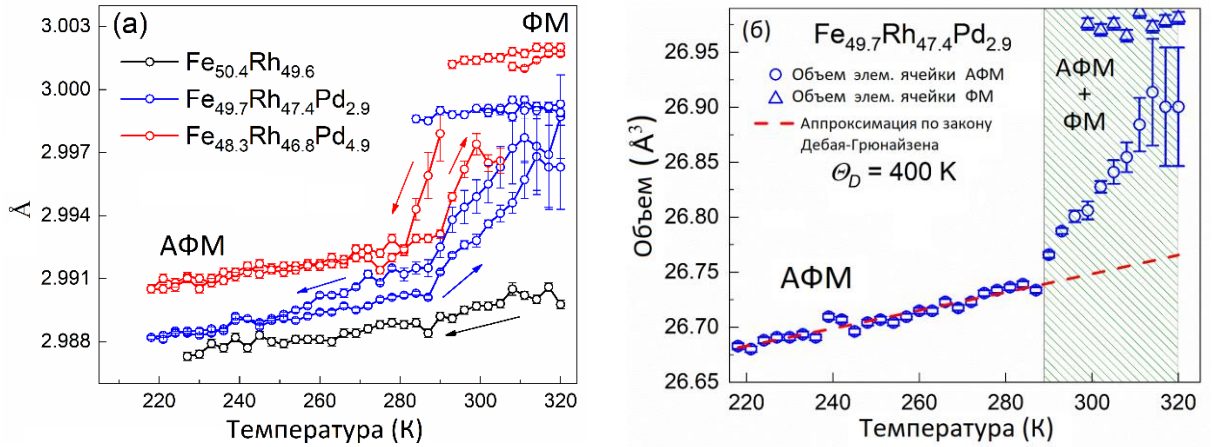


Рисунок 81. Температурные зависимости массовых долей АФМ (а) *и ФМ* (б) *фаз в образцах* $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ *и* $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$.

Оба сплава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ и $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ проявляют заметный термомагнитный гистерезис вблизи температуры перехода. Фазовый переход из чистого ФМ состояния в чистое АФМ состояние происходит в широком температурном интервале ~15 K в образце $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ и ~35 K в $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$. Фазовый переход в образце $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ наблюдается при температуре ~ 323.5 K [53] (на *Рисунке 81* не указан из-за масштаба). В образце $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ наблюдается небольшое уменьшение доли АФМ фазы выше 314 K при приближении к температуре перехода, что находится в хорошем согласии с данными измерения намагниченности, представленными выше в настоящей работе [53].

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки АФМ и ФМ фаз представлены на *Рисунке 82(а)* для $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ и $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$.



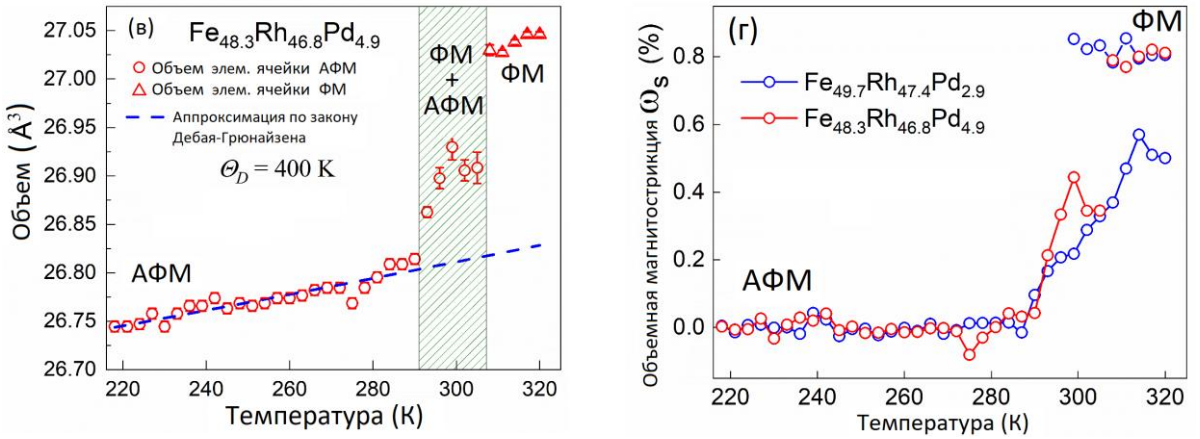


Рисунок 82. Температурные зависимости (а) параметров элементарной ячейки при нагреве и охлаждении в образцах $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ и $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$; (б) объема элементарной ячейки в сплаве $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ с аппроксимацией по закону Дебая-Грюнайзена; (в) объема элементарной ячейки в сплаве $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ с аппроксимацией по закону Дебая-Грюнайзена; (г) спонтанной магнитострикции в $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$.

Узкий гистерезис наблюдается на кривых нагрева-охлаждения для $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, он увеличивается в образце $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$. Обнаружено увеличение параметра решетки с 2.988 Å до 2.998 Å в сплаве $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и с 2.990 Å до 2.998 Å в сплаве $Fe_{46.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ при переходе АФМ – ФМ. Полученное изменение параметра решетки (примерно на 0.3 %) соответствует изменению объема на 0.9 %. Значения параметра решетки являются усредненными по всему объему исследуемого образца. Все представленные экспериментальные кривые демонстрируют скачкообразное изменение параметров элементарной ячейки в области фазового перехода. Для оценки спонтанной объемной магнитострикции температурные зависимости параметра ячейки аппроксимировались по закону Дебая-Грюнайзена [558]. Затем рассчитывалось значение спонтанной объемной магнитострикции $\omega_s = \frac{(V_{exp} - V_{DG})}{V_{DG}} \times 100\%$, где V_{exp} и V_{DG} – значения объема элементарной ячейки, полученные из экспериментов по дифракции нейронов и из аппроксимации Дебая-Грюнайзена, соответственно. Результаты для кривых нагрева при выборе температуры Дебая Θ_D=400K [559] представлены на *Рисунке 82б,в*. Температурная зависимость спонтанной объемной магнитострикции представлена на *Рисунке 82г*. ω_s достигает ~0.8%, что находится в хорошем согласии с ранее опубликованными данными $\omega_S = 8.2\times10^{-3}$ в двухатомных сплавах железо-родий [113]. С учетом полученных данных о массовых долях фаз в образцах с палладием (*Рисунок 81*) и оценки магнитострикции, можно заключить, что

АФМ-ФМ переход в $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ резкий, тогда как в образце $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ он происходит более плавно.

Ранее было показано [123], что магнитный структурный фактор рассеяния может быть нечувствителен к небольшим изменениям магнитного момента Rh. Для правильной обработки нейтронных спектров, магнитный момент Rh в чистой ФМ фазе фиксировался вручную со значением 1 μ_B [123,445], тогда как магнитный момент подрешетки атомов Fe рассчитывался согласно полученным экспериментальным дифрактограммам. Используемый метод не позволяет разделить магнитные моменты атомов Fe и Rh: необходимо проведение измерений в парамагнитной фазе при температурах более 670 К, что технически нереализуемо на используемом оборудовании.

На *Рисунке 83* представлена температурная зависимость среднего магнитного момента атома Fe в диапазоне температур 220 К÷320 К.

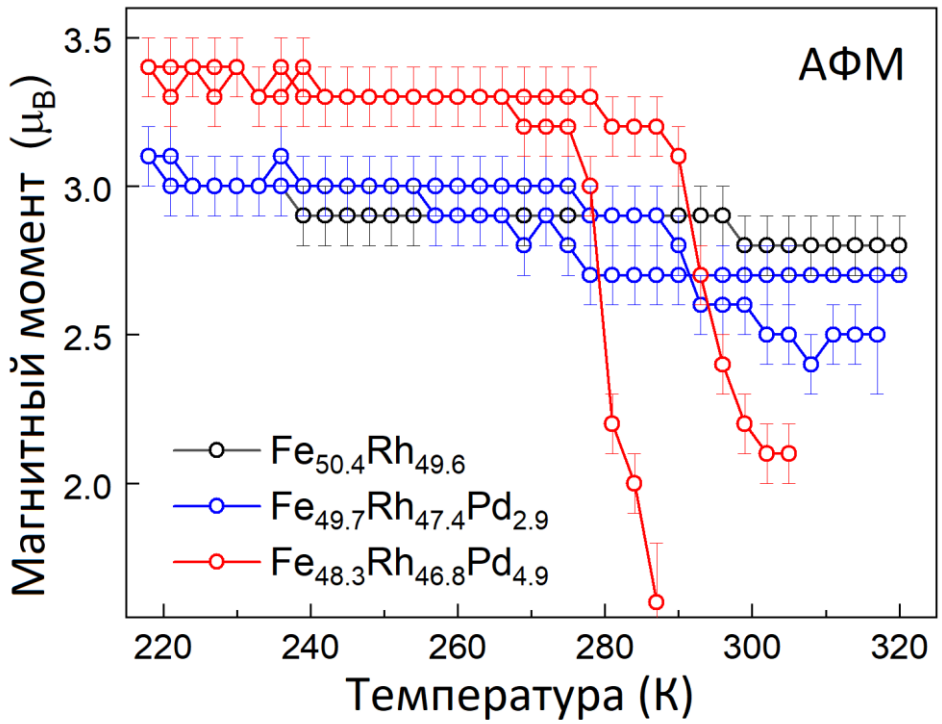


Рисунок 83. Средний магнитный момент Fe в сплавах $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, $Fe_{49.3}Rh_{47.8}Pd_{2.9}$ и $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$.

В АФМ фазе магнитный момент Fe составляет около 3.3 μ_B для состава $Fe_{46.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ и 3.0 μ_B для составов $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ и $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными для двухатомного сплава [481,533]. В ФМ фазе для состава $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ магнитный момент железа составляет 2.5 μ_B. Для $Fe_{46.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ наблюдается более резкое уменьшение магнитного момента атома Fe при переходе (μ(Fe)

= 2.3 μ_B). Магнитный момент в ФМ состоянии в двухатомном сплаве $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ был измерен в диапазоне температур 320÷350 К в работе [419]: в ФМ фазе он уменьшается до 3 μ_B. При этом, экспериментально по данным нейтронной дифракции невозможно определить, изменяется ли непосредственно магнитный момент атома Fe или изменяется доля магнитной фазы.

Магнитные измерения

Основные магнитные параметры фазового перехода в образцах $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ представлены в *Таблице 14* и на *Рисунке 84*.

Таблица 14. Намагниченность и основные температурные параметры фазового перехода в образцах

	$T_{АФМ-ФМ}$, K	M, emu/г	$T_{dM/dT=0}$, K	$T_{гист}$, K
$Fe_{50.4}Rh_{49.6}$	333	130	379	34.7
$Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$	295	127	354	33.8
$Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$	289	122	348	28.0

Значения намагниченности были определены в поле насыщения (H=16 кЭ) при температуре, в которой производная намагниченности достигает нулевого значения (TdM/dT=0). Намагниченность сплава уменьшается с увеличением концентрации Pd, что согласуется с теоретическими расчетами (*Рисунок 67*).

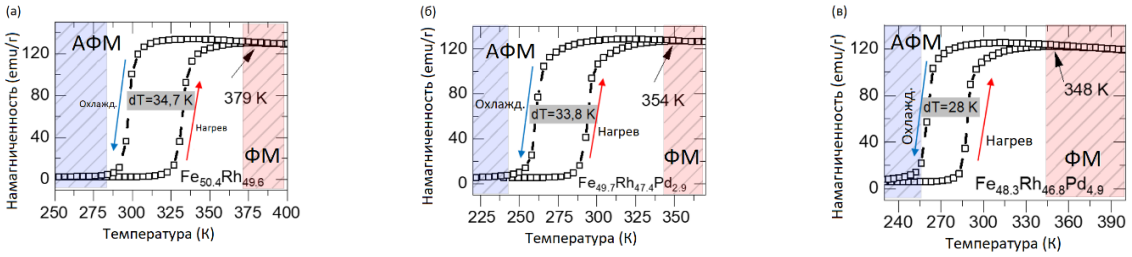


Рисунок 84. Температурные зависимости намагниченности для сплавов (а) *$Fe_{50.4}Rh_{49.6}$*, (б) *$Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и* (в) *$Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ в магнитном поле 16 кЭ.*

Из *Рисунке 84* видно, что два максимума намагниченности наблюдаются при различных температурных значениях между состояниями АФМ и ФМ. Один максимум отмечается при более высокой температуре при нагревании, а другой – при более низкой при охлаждении. Для анализа было выбрано состояние при более высокой температуре, поскольку низкотемпературное состояние является метастабильным (сплав находится в процессе фазового перехода). Увеличение концентрации Pd приводит к снижению температуры фазового перехода. Ширина температурного гистерезиса (ΔT) также уменьшается с увеличением концентрации Pd, что можно объяснить уменьшением

объемной доли структуры типа B1 в образце. Границы раздела между структурами B1 и B2 являются центрами задержки образования ферромагнитной фазы во время фазового перехода. По результатам анализа EBSD видно, что остаточные кластеры антиферромагнитной фазы преимущественно расположены вблизи границ раздела между гамма- и альфа-фазами. Увеличение числа таких дефектов приводит к уширению петли температурного гистерезиса.

На *Рисунке 85* представлены экспериментальные петли гистерезиса при температуре $T_{dM/dT}$=0 (для каждого образца эта температура различна).

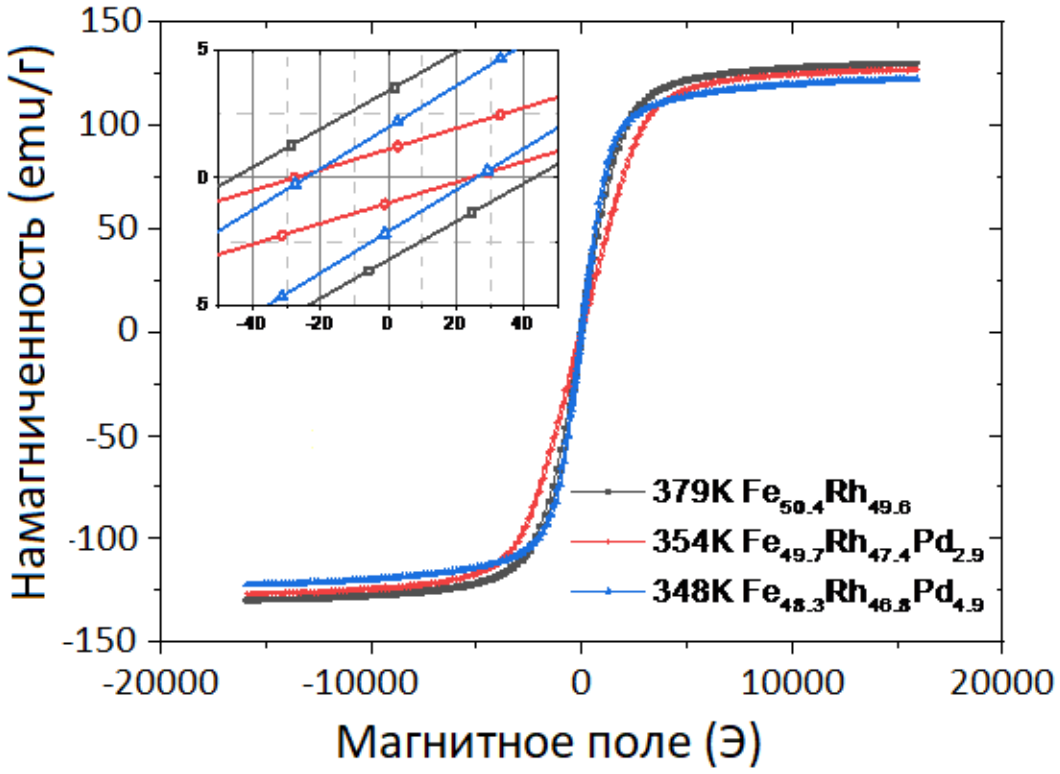


Рисунок 85. Петли гистерезиса образцов при температуре, при которой достигается максимум производной намагниченности. Вставка иллюстрирует поведение остаточной намагниченности и коэрцитивной силы.

Значения коэрцитивной силы и остаточной намагниченности уменьшаются с увеличением концентрации Pd. Легирование бинарного сплава палладием приводит к тетрагонализации кристаллической решетки, что также способствует изменению магнитокристаллической анизотропии. Это структурное изменение, а также уменьшение количества дефектов в виде включений гамма-фазы становится причиной снижения описываемых параметров.

В настоящей работе впервые были проведены прямые измерения МКЭ на образцах сплава железо-родий, легированных палладием (*Рисунок 86*).

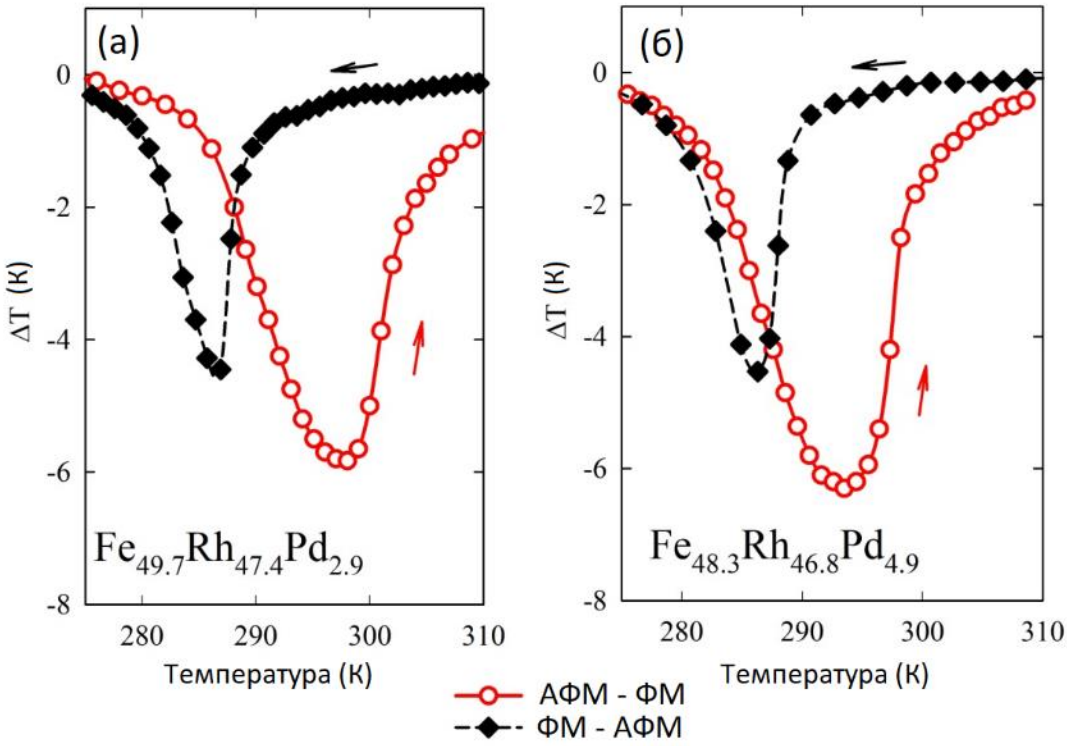


Рисунок 86. Зависимости МКЭ от температуры в образцах (а) *$Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и* (б) *$Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. Красный – нагрев, черный – охлаждение. Стрелки показывают направление изменения магнитного поля.*

Наблюдается смещение температуры перехода АФМ-ФМ в сторону низких температур на 25 и 30 K для $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, соответственно, по сравнению с двухатомным сплавом $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$ (*Рисунок 59*). Температуры перехода составляют 298 K и 293 K для $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$, соответственно. Полученные значение очень близки к рабочим значениям, необходимым в технологии магнитного охлаждения. Величина МКЭ уменьшается по сравнению с двухатомным сплавом, при этом остается весьма значительной: -6 K в поле 1.8 Тл. При охлаждении наблюдается меньшее значение МКЭ при более узком пике по сравнению с прямым переходом АФМ-ФМ при увеличении температуры.

Поведение МКЭ в нескольких циклах изменения магнитного поля также аналогично чистому сплаву железо-родий. Результаты для одного полного цикла представлены на *Рисунке 87*. Всего было измерено 40 кривых $\Delta T(H)$ при разных температурах в интервале 270÷310 K.

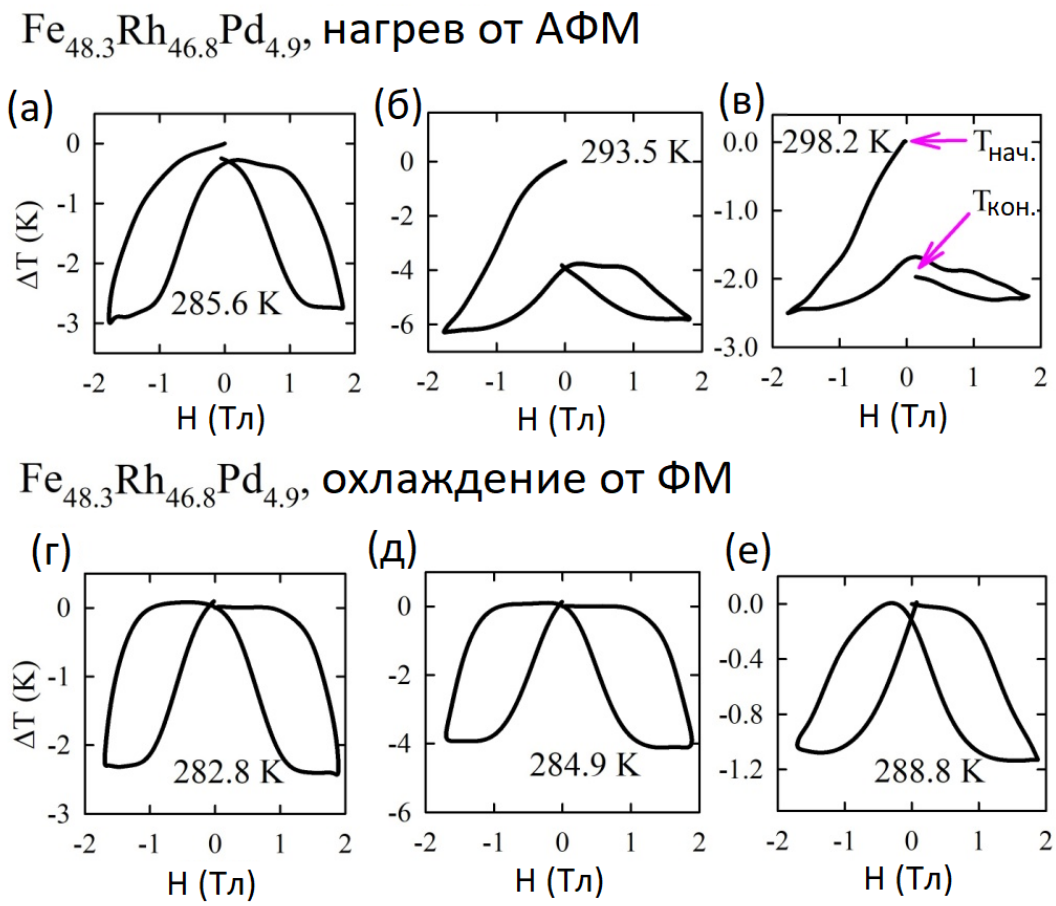


Рисунок 87. Полевые зависимости МКЭ для сплава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ при трех различных температурах вблизи фазового перехода при нагреве (а)-(в) и охлаждении (г)-(е). Стрелками обозначены начальная и конечная температуры образца в одном полном цикле магнитного поля.

На *Рисунке 87* представлены три случая: температура, при которой наблюдается максимум МКЭ (б,д), области доминирования АФМ (а,г) и ФМ (в,е) фаз. Важно отметить, что эффект «невозвращения» температуры также наблюдается и в трехкомпонентных сплавах. Легирование сплава палладием не приводит к исчезновению эффекта, но приводит к уменьшению МКЭ и смещению температуры перехода в область комнатных (до 293 K в сплаве $Fe_{48.9}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$). Вместе с тем легирование увеличивает полную ширину на полувысоте кривых $\Delta T(T)$ (от 10 K для бинарного сплава FeRh до 12.4 K в сплавах с палладием), и удельная мощность охлаждения (RCP) при легировании не изменяется. Данное обстоятельство позволяет рассматривать сплавы железо-родий, легированные палладием, в качестве перспективных для магнитокалорических приложений, несмотря на довольно острый пик зависимости, в отличие от классических ферромагнитных материалов, например, гадолиния.

Холловская магнитометрия

Магнитная структура сплава $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ была изучена визуально непосредственно в процессе перехода с использованием методики Холловской магнитометрии. Применение данного метода позволило также наблюдать пространственное изменение распределения намагниченности в процессе фазового перехода. Результаты визуализации представлены на *Рисунке 88*.

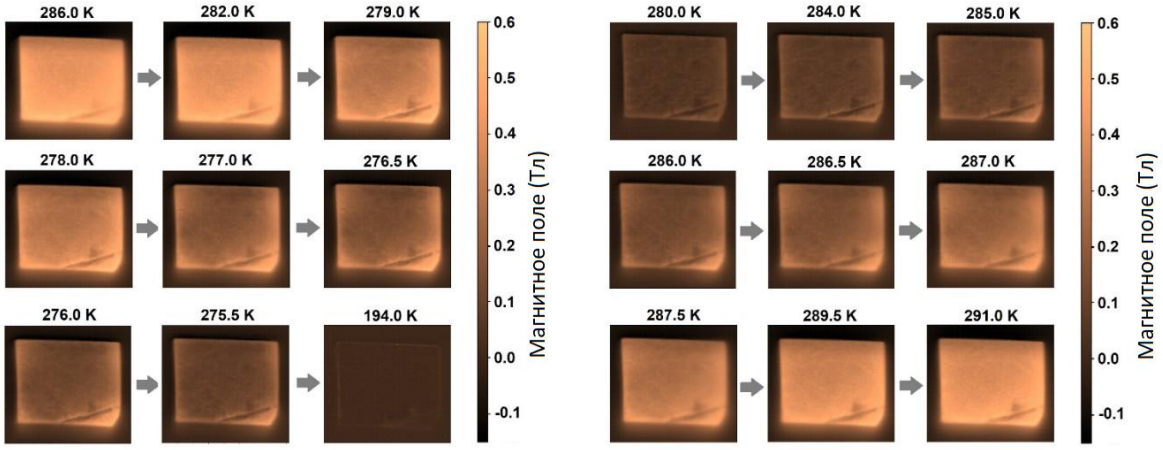
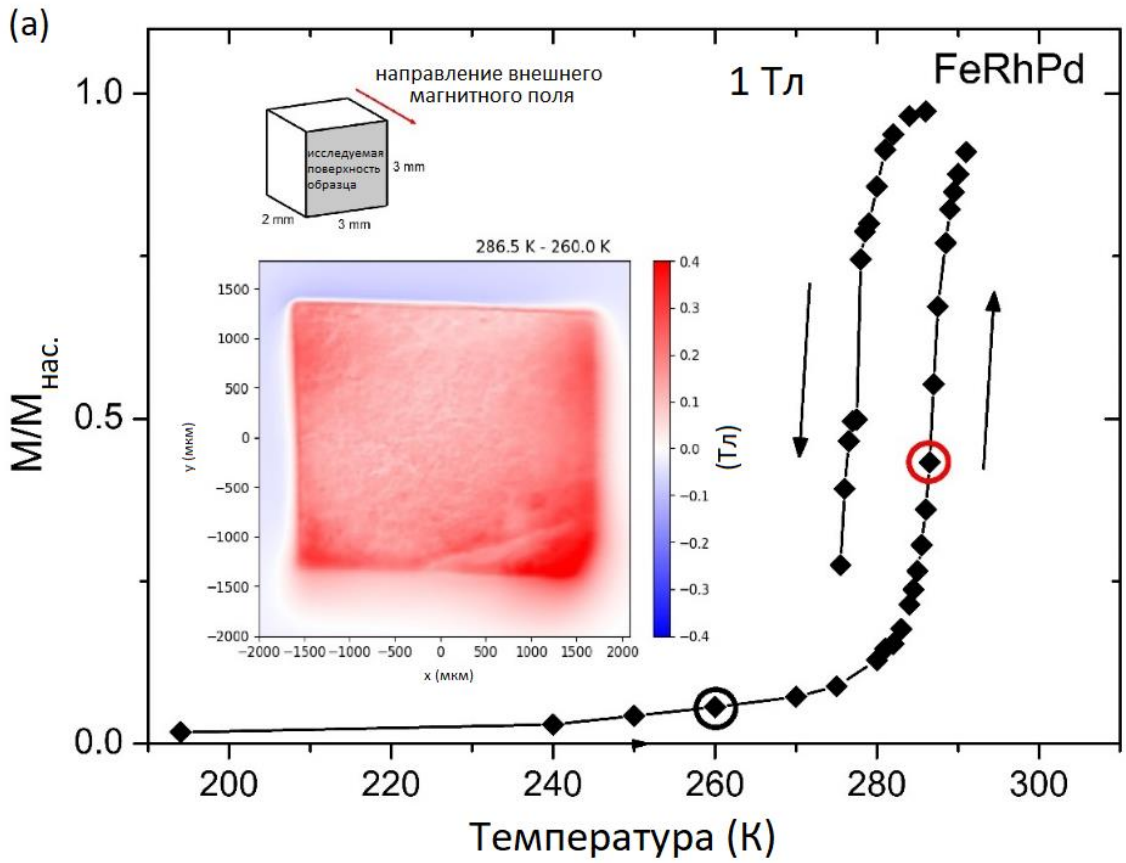


Рисунок 88. Серии (сверху вниз) изображений, полученных в результате сканирования Холловским магнитометром поверхности образца $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$ при охлаждении (слева) и нагреве (справа) в поле 1 Тл*, направленном перпендикулярно плоскости образца из плоскости образца, демонстрирующие фазовый переход ФМ-АФМ и АФМ-ФМ, соответственно. Каждый снимок серии представляет собой изображение всей поверхности образца ~3 мм × ~3 мм (размер окна 4.1 × 3.7 мм), цветовая шкала обозначает величину собственного магнитного поля образца в месте расположения сенсора на высоте около 10 мкм над поверхностью. Разрешение по умолчанию составляет 256 × 256 пикселей, то есть при использованном размере окна разрешение составило ~4 мм/256 ~15 мкм.*

Так как ФМ фаза имеет конечное значение спонтанной намагниченности, а намагниченность АФМ фазы нулевая, заключение об их существовании можно сделать по величине регистрируемого сигнала собственного магнитного поля образца (более высокое значение поля соответствует ФМ фазе, и практически нулевое – АФМ состоянию). Фазовая трансформация, в основном, происходит в микромасштабе (менее 15 мкм – размер условного пикселя), так как не существует какой-то четкой границы между изображениями. Черта в нижнем правом углу – особенность поверхности образца (царапина), а не физический эффект. Сенсор сканирует поверхность образца в растровом построчном режиме, строчки отстоят друг от друга на расстоянии 15 мкм. В данном конкретном случае

сканирование осуществлялось вдоль оси Y (для уменьшения паразитного сигнала), при этом в общем случае направление сканирования не имеет значения. Время сканирования (получения одного изображения при заданной T) составляет около 30 мин, полное время измерения составило около 22 ч.

Кривая на *Рисунке 89* является интегралом всех изображений и представляет зависимость от температуры усредненного значения отношения доли ФМ фазы к доле АФМ фазы во всем образце. Вид кривой полностью соответствует данным нейтронной дифракции: резкий переход с явным гистерезисом наблюдается как локально (поведение отдельного пикселя на *Рисунке 88*), так и во всем образце, свидетельствуя о фазовом переходе первого рода.



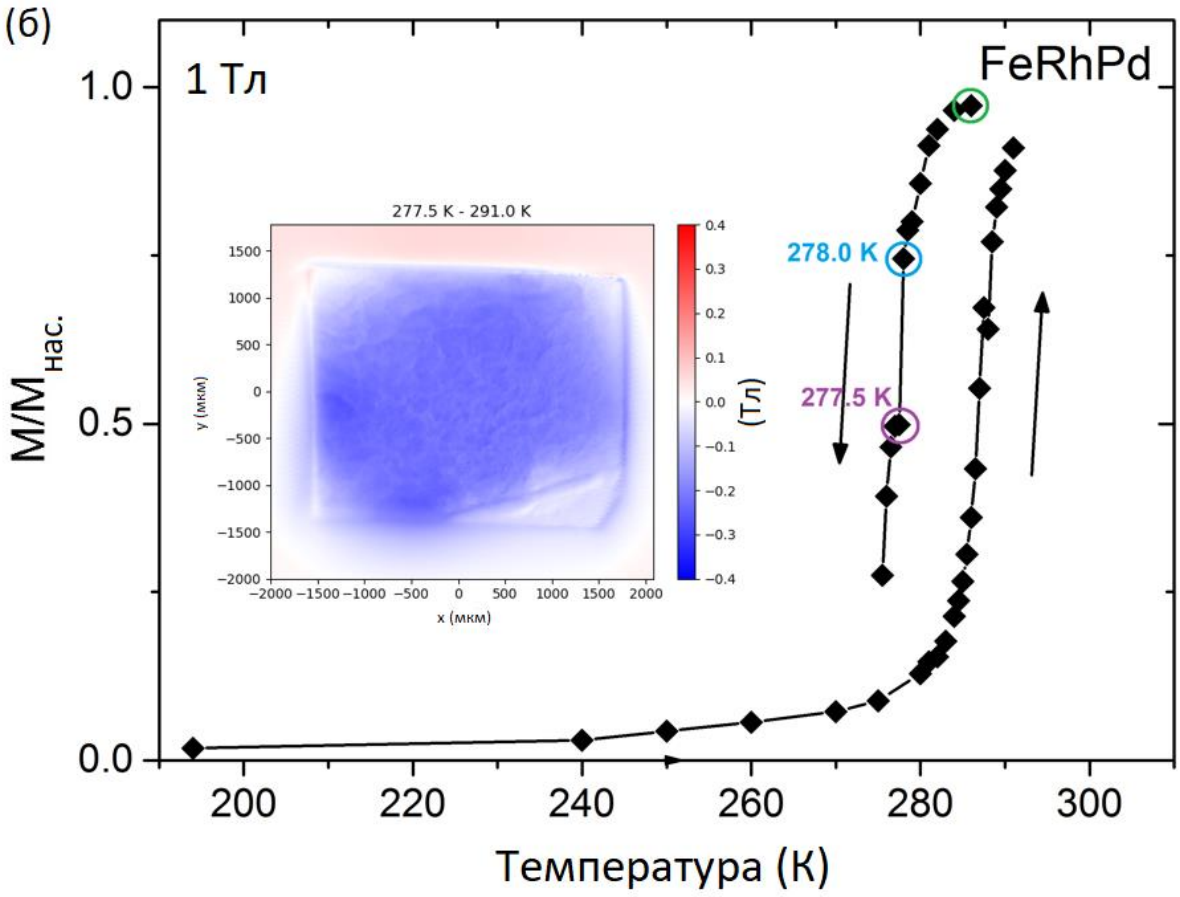


Рисунок 89. (*а*) *Зависимость магнитного момента (отнесенного к величине намагниченности насыщения) от температуры в поле 1 Тл. Вкладки:* ***верх:*** *сканированная поверхность образца* $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$*, стрелкой указано направление внешнего магнитного поля;* ***низ:*** *изображение поверхности образца при 286.5 К в процессе нагрева (отмечено красным кругом на интегральной кривой), когда переход еще не завершен, из которого вычтено изображение при 260 К (отмечено черным кругом на интегральной кривой), когда переход еще начался.* (*б*) *Зависимость магнитного момента (отнесенного к величине намагниченности насыщения) от температуры в поле 1 Тл. Вкладка****:*** *изображение поверхности образца при 277.5 К в процессе охлаждения (отмечено сиреневым кругом на интегральной кривой), когда переход ФМ-АФМ еще не завершен, из которого вычтено изображение при 291 К (отмечено зеленым кругом на интегральной кривой), когда образец находится в чистом ФМ состоянии.*

На нижней вкладке *Рисунка 89* представлена разница в величине сигнала от собственного магнитного поля образца при двух значениях температуры: когда фазовый переход в образце еще не начался (260 К) и когда он еще не завершился (286.5 К). Положительная разница сигналов на цветовой шкале обозначает существование областей,

которые уже перешли в ФМ состояние. Можно отметить, что при таком выборе температур переход произошел практически во всем образце несмотря на то, что на интегральной кривой переход не прошел и половины при этой температуре. Так как области ФМ фазы точно должны быть упорядочены во внешнем магнитном поле 1 Тл, можно заключить, что наблюдаемое различие интенсивностей сигналов объясняется динамически изменяющимся состоянием сосуществующих областей ФМ/АФМ фаз. Разрешающая способность установки не позволяет выделить эти отдельные области. В данном случае уместно обсудить вопрос о том, насколько полно экспериментальная методика магнитного сканирования поверхности описывает весь образец. В настоящей работе намеренно сканировалась наибольшая по площади поверхность образца, так чтобы неисследованный внутренний объем образца был минимальным. Кроме того, внешнее магнитное поле было приложено перпендикулярно поверхности образца для того, чтобы магнитные моменты всех областей ФМ фазы были ему сонаправлены, равно как и направлению максимальной чувствительности датчика Холла. Таким образом, нивелировалось влияние неизбежно существующих неровностей поверхности образца. В связи с этим возможно, что чувствительности датчика могло не хватить для наиболее глубоких (более 1 мм) участков образца, которые могли внести вклад в слабый сигнал из-за ослабления их собственного магнитного поля. При этом, существование областей ФМ фазы в образце очевидно несмотря на то, что переход не завершен до конца. Под завершением перехода необходимо понимать такое состояние образца, когда он является агломерацией крупных областей ФМ фазы, даже в глубине образца. Кроме того, нет никаких признаков резких фазовых переходов (фазовой границы) на поверхности образца, в противоположность аналогичному эксперименту на образцах $La(Fe,Si)_{13}$ похожей геометрии [560,561], в которых оно очевидно даже в макроскопическом масштабе (каждая фаза имеет дальний магнитный порядок). Таким образом, можно утверждать, что магнитное сканирование поверхности полностью описывает объемный образец в настоящей работе.

Соответствующая описанному механизму картина наблюдается и при охлаждении, в процессе перехода ФМ-АФМ (*Рисунок 89(б)*), который начинается в данном случае из середины образца. Это изображение представляет собой пространственное распределение изменения локального момента при охлаждении образца между этими двумя температурами: в общем случае, момент представляет собой изменение от большого значения к меньшему по мере прохождения образца через переход, поэтому изменение преимущественно отрицательное в случае перехода АФМ-ФМ.

Остается открытым вопрос о том, происходит ли переход внутри зерен или между зернами, тогда как каждое зерно проходит переход независимо. Хотя разрешение установки близко к размеру зерна, используемая методика не позволяет различить эти две возможности, так как датчик находится на расстоянии около 10 мкм от поверхности, и сигнал от нескольких слоев зерен в подповерхностном слое «размазывается» без возможности разделения сигнала от каждого зерна.

Анализ изображений показывает, что АФМ-ФМ переход при нагреве начинается с краев образца, тогда как обратный ФМ-АФМ переход при охлаждении, в основном, начинается в центральных областях. Данное обстоятельство является, скорее, признаком влияния полей размагничивания, а не микроструктуры. Области ФМ фазы с высокой намагниченностью и области АФМ фазы с низкой/нулевой намагниченностью (в процессе перехода, когда они одновременно сосуществуют в образце) концентрируются, в основном, в зонах относительно сильного и слабого внутреннего магнитного поля, соответственно. Существование таких зон в образце определяется эффектом размагничивания в зависимости от формы образца и направления внешнего поля. Такое влияние поля размагничивания объясняется очень слабой/нулевой магнитокристаллической анизотропией материала с ОЦК решеткой: аналогичный результат при переходе наблюдается в семействе кубически упорядоченных материалов $La(Fe,Si)_{13}$ [560,561].

Таким образом, согласно прямым визуальным наблюдениям фазовой динамики, смешанная фаза существует в масштабе, меньшем или сравнимом с 15 мкм. Переход при нагревании начинается с краев образца, что говорит о доминирующем влиянии формы образца и размагничивающего поля.

В настоящей работе были построены магнитные фазовые диаграммы трех сплавов семейства железо-родий. При этом впервые построены магнитные фазовые диаграммы сплавов, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия (*Рисунок 90*).

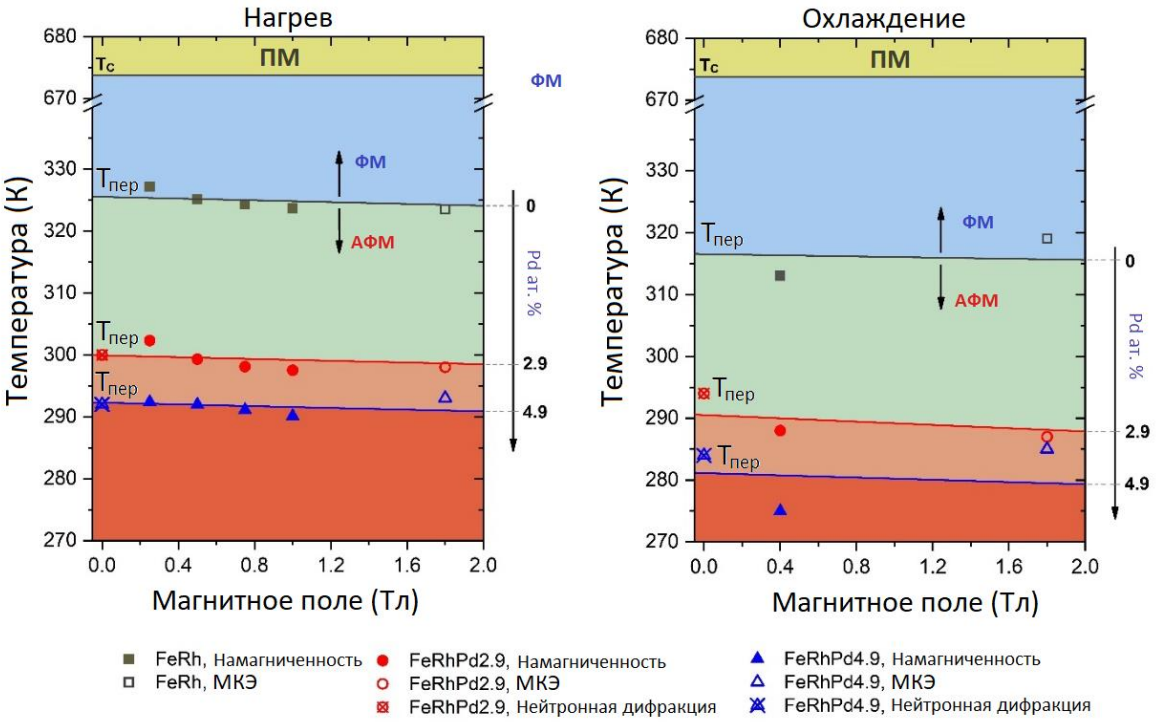


Рисунок 90. Магнитная фазовая диаграмма сплавов $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ *и* $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$.

При нагревании (слева) все исследованные сплавы являются ферромагнетиками ниже температуры Кюри (T_C = 675 K в $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$) фазового перехода ФМ-ПМ и выше температуры фазового перехода первого рода АФМ-ФМ, при котором фазовая трансформация происходит в диапазоне магнитных полей от 0 до 2 Тл. Можно отметить нелинейное смещение границы фазового перехода АФМ-ФМ в сторону низких температур с увеличением концентрации палладия. Скорость уменьшения температуры перехода непропорциональна изменению относительной концентрации палладия в сплавах. Данное обстоятельство, очевидно, также связано с пределом растворимости палладия в сплаве железо-родий, превышение которого приводит к образованию включений FePd с другим типом кристаллической структуры. Также необходимо отметить значительный гистерезис температуры перехода (~7-9 K) в каждом из сплавов в зависимости от направления изменения температуры. Наличие такого гистерезиса лишний раз подтверждает первый род фазового перехода в сплавах семейства железо-родий.

Основные результаты Главы 4

Результаты расчетов из первых принципов и экспериментальных исследований показывают взаимосвязь между структурными и магнитными свойствами в сплавах $Fe_{50}Rh_{50-x}Pd_x$. Легирование бинарных сплавов FeRh атомами Pd приводит к тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшению магнитного момента атома

железа без заметного изменения магнитных моментов атомов Rh и Pd. Такое изменение энергетических значений магнитной подсистемы снижает энергию фононной подсистемы, которая пропорциональна температуре. Соответственно, температура фазового перехода уменьшается с увеличением концентрации легирующего элемента, что было продемонстрировано в ходе эксперимента.

Методами нейтронной дифракции, Холловской магнитометрии и с помощью магнитных измерений изучено сосуществование АФМ и ФМ фаз в объемных сплавах семейства железо-родий $Fe_{50.4}Rh_{49.6}$, $Fe_{49.7}Rh_{47.4}Pd_{2.9}$ и $Fe_{48.3}Rh_{46.8}Pd_{4.9}$. Область сосуществования фаз находится в температурном интервале 290 K÷320 K при нагреве и 275 K÷310 K при охлаждении. Нейтронографическое исследование показало, что в образцах реализуется трехкомпонентное пространственно-неоднородное состояние с широким термомагнитным гистерезисом: 1) ОЦК структура с параметром элементарной ячейки a_1 и АФМ упорядочением; 2) ОЦК структура с параметром элементарной ячейки a_2 и ФМ упорядочением; 3) ГЦК γ-фаза с не зависящей от температуры объемной долей $w \sim 8$ %. Получены температурные зависимости параметров кристаллической решетки, объемных долей АФМ и ФМ фаз, магнитного момента атомов Fe в области фазового перехода первого рода АФМ-ФМ как в процессе нагрева, так и охлаждения. В зависимости от направления изменения температуры обнаружен значительный гистерезис величины объемных долей АФМ и ФМ фаз, при этом гистерезис объема элементарной ячейки практически не наблюдается. Визуально определены пространственные масштабы области сосуществования (15 мкм) АФМ и ФМ фаз при фазовом переходе и характер пространственного распространения перехода во внешнем магнитном поле с доминирующим влиянием на него поля размагничивания. Выявлены особенности фазового перехода, схожие с поведением другого кубически упорядоченного материала с гигантским МКЭ, $La(Fe,Si)_{13}$ [560,561]. Вместе с тем отмечаются значительные отличия поведения фазового перехода по сравнению с Gd_5Ge_4 [562,563], что вызвано сильным влиянием магнитокристаллической анизотропии в последнем. Построены магнитные фазовые диаграммы сплавов железо-родий, в том числе, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия.

Показано уменьшение объемной доли гамма-фазы с увеличением содержания палладия. Основываясь на результатах этой работы и уже опубликованных данных, выдвигается предположение, что тенденция к увеличению или уменьшению объемной доли гамма-фазы в сплавах $Fe_{49}Rh_{51-x}M_x$ определяется размером третьего (легирующего) атома. Исследование электронных свойств атома палладия (в сплавах FeRh) демонстрирует

чрезвычайно низкую спиновую поляризацию. Этот факт может быть причиной парамагнитного состояния гамма-фазы, наблюдаемого в ходе эксперимента при околокомнатной температуре.

В сплавах железо-родий, легированных палладием, также наблюдается эффект «невозвращения» температуры образца к начальному значению после полного цикла изменения магнитного поля (аналогично случаю бинарных сплавов). Практическая значимость рассмотрения легированных сплавов железо-родий состоит в смещении температуры фазового перехода в область комнатных температур без значительного уменьшения магнитокалорических параметров по сравнению с двухатомным сплавом. Стоит отметить, что на сегодняшний день сохранение высоких значений магнитокалорических параметров достигнуто только при незначительном замещении родия в сплаве (до 8 ат. %). В составах с большим количеством замещающего металла наблюдается уменьшение соответствующих параметров. Таким образом, проблема полного замещения родия (в связи с его стоимостью) остается нерешенной. Исследования в данном направлении могут быть также полезны для выяснения причин гигантского МКЭ в сплавах FeRh и, следовательно, для выявления закономерностей для возможных претендентов на замещение родия в этих сплавах. Стоит отметить, что перспективным инструментом для выявления таких закономерностей является машинное обучение, которое используют для поиска новых магнитных материалов [564]. Возможность точного подбора таких параметров, как температура, ширина перехода и производительность охлаждения сплава, является важным фактором для потенциального использования сплавов на основе FeRh для магнитного охлаждения.

При этом, существуют области, в которых вопрос стоимости используемых материалов остро не поднимается, например, медицина. Ряду биомедицинских применений сплавов на основе железо-родия и других функциональных материалов, содержащих, в том числе, редкоземельные металлы, посвящена завершающая Глава 5 настоящей работы.

Глава 5. Магнитные и магнитотепловые свойства нано- и микрочастиц некоторых ферромагнитных материалов для применения в методах магнитожидкостной гипертермии и адресной доставки лекарственных средств.

Метод магнитожидкостной гипертермии: общие представления

Магнитная гипертермия – новый, уже применяемый на практике, метод лечения рака труднооперабельных областей, за счет введения в опухоль биосовместимых нетоксичных магнитных наночастиц, их последующего нагрева внешним электромагнитным полем, ведущего к повышению температуры клеток опухоли до +42°С и их последующей гибели.

Традиционными методами лечения раковых опухолей являются химио- и лучевая терапия, но внимание ученых и медиков обращено на поиск альтернативных методов, которые бы являлись менее опасными для здоровья пациента. Так, метод гипертермии рассматривается как альтернатива лечению последних стадий рака или дополнение к традиционному лечению, при котором воздействию высокой температуры подвергаются отдельные органы или части органа, пораженного патологическим процессом. Терапевтический эффект гипертермии обусловлен различием реакции на тепловое воздействие между двумя типами тканей– здоровой и опухолевой. В отличие от здоровой ткани пораженная имеет большие межклеточные пространства, высокую плотность кровеносных сосудов и слабо развитые лимфатические узлы. Тепловое воздействие на такую ткань приводит к повреждению и дальнейшей гибели клеток (апоптозу), при этом здоровые клетки остаются незатронутыми. Лечебный эффект гипертермии ограничивается температурным диапазоном от +38ºС до 46 ºС. При температуре +38ºС наблюдается активная пролиферация опухолевых клеток, при +39 ºС снижается жизнеспособность, а при температурах выше +43 ºС наблюдается их гибель. Также при помощи гипертермии возможно уменьшение размера опухоли до операбельных состояний [565].

В используемых на сегодняшний день методах гипертермии (общая гипертермия, локальная гипертермия с использованием радиочастотного и микроволнового излучения, а также ультразвука) нагрев опухоли вызывает также и существенное повышение температуры соседних здоровых тканей. Возможными нежелательными последствиями в результате лечения гипертермией является перегрев, образование тромбов, ожоги и расстройства сердечно-сосудистой системы. Для контроля теплового режима проводится измерение температуры с помощью датчиков, введенных в область воздействия. Таким образом, основными недостатками используемых в настоящее время методик гипертермии являются низкая селективность воздействия, а также инвазивный метод контроля температуры. [59]

Поэтому предпочтительными считаются терапевтические методы, использующие то или иное локальное воздействие. Применение локальной гипертермии в сочетании с лучевой и/или химиотерапией на 20 – 40 % улучшает результаты лечения онкологических больных [566]. В 1957 году Гилкрист впервые использовал частицы Fe_2O_3 размером 0.02 – 0.1 мкм для локального нагрева лимфатических узлов у собак [567]. В результате нагрева магнитными наночастицами в переменном магнитном поле, наблюдается уменьшение размера опухоли и её дальнейшее исчезновение (*Рисунок 91*. Общий принцип магнитной гипертермии).



Рисунок 91. Общий принцип магнитной гипертермии

В настоящее время магнитожидкостная гипертермия активно применяется для лечения карциномы, глиобластомы и рака простаты [566]. Существуют два основных способа введения магнитных наночастиц – прямая инъекция частиц в опухоль и внутривенное введение, которое, в свою очередь делится на два способа доставки: активный и пассивный [568]. Терапия рака методом магнитной гипертермии осуществляется в электромагнитном поле, например, с помощью аппликатора (MFH ®-300F), который имеет регулируемую область зазора для лечения шириной от 21 до 33 см в переменном магнитном поле 2-18 кА/м с частотой 100 кГц. В зависимости от размера и местоположения опухоли частота внешнего магнитного поля варьируется от 1 кГц до 1 МГц. [565,566,569]. Используемый препарат – магнитная жидкость на основе наночастиц оксида железа (Fe_3O_4), покрытых аминосиланом или декстраном. По окончании курса лечения, магнитные наночастицы выводятся из организма естественным путем.

Выделение наночастицей тепла напрямую связано с ее способностью поглощать энергию магнитного поля, что характеризуется удельной скоростью поглощения (specific absorption rate, SAR):

$$\mathrm{SAR}=\mathrm{C}\frac{\mathrm{dT}}{\mathrm{dt}}\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{m}}, \tag{49}$$

где C – теплоемкость магнитной жидкости, ΔT – температурный интервал нагрева, на который жидкость нагрелась за время t, $\frac{M}{m}$ – отношение массы воды к массе наночастиц. Объемные макроскопические многодоменные материалы имеют низкие величины SAR в полях порядка нескольких кА/м. Причина заключается в том, что для достижения в них магнитного насыщения нужны достаточно сильные магнитные поля (более 1 кЭ), в которых возможно использование всей площади петли гистерезиса. В противном случае перемагничивание будет происходить по так называемой частной петле гистерезиса, площадь которой намного меньше площади полной петли. Мало того, создание переменных магнитных полей с такой амплитудой в больших объемах представляет чрезвычайно сложную техническую задачу, а их влияние на работу кровеносной (реологию крови) и других систем организма малоизучены. Возникающие во всех тканях в случае использования переменного магнитного поля вихревые токи становятся «паразитным» фактором. Во избежание их негативного влияния был предложен *критерий Брезовича* [570]: произведение амплитуды напряженности магнитного поля на частоту не должно превышать $\sim 10^9$ А/(м·с).

Таким образом, безопасным подтвержденным уровнем переменного магнитного поля в медицине лежит в диапазоне, например, 7.5-15 кА/м (90÷180 Э) с частотой 50-100 кГц и определяется критерием Брезовича. Применение многодоменных субмикронных магнитных материалов при процедуре магнитной гипертермии является затруднительным как с медицинской, так и с технической точек зрения.

Напротив, суперпарамагнитные частицы могут генерировать значительные количества тепла при низких значениях амплитуды магнитного поля. Так, лучшие образцы феррожидкостей характеризуются *SAR* ~ 209 Вт/г в полях с амплитудой 14 кА/м и частотой 300 кГц, в то время как для ферромагнитного образца магнетита при тех же условиях *SAR* не превышает 75 Вт/г [571].

Существует три характерных размера, определяющих поведение намагниченности внутри наночастицы [571]: радиус однодоменности, радиус абсолютной намагниченности, радиус суперпарамагнетизма. Критерий однодоменности наночастицы определяет радиус,

меньше которого сформированная наночастица будет состоять из одного домена. Любое другое состояние с неоднородным распределением намагниченности будет обладать большей свободной энергией, а значит, будет энергетически менее выгодно. Радиус абсолютной намагниченности определяет тот размер наночастицы, при котором состояние однородной намагниченности не может быть разрушено внешним магнитным полем (*Рисунок 92*).

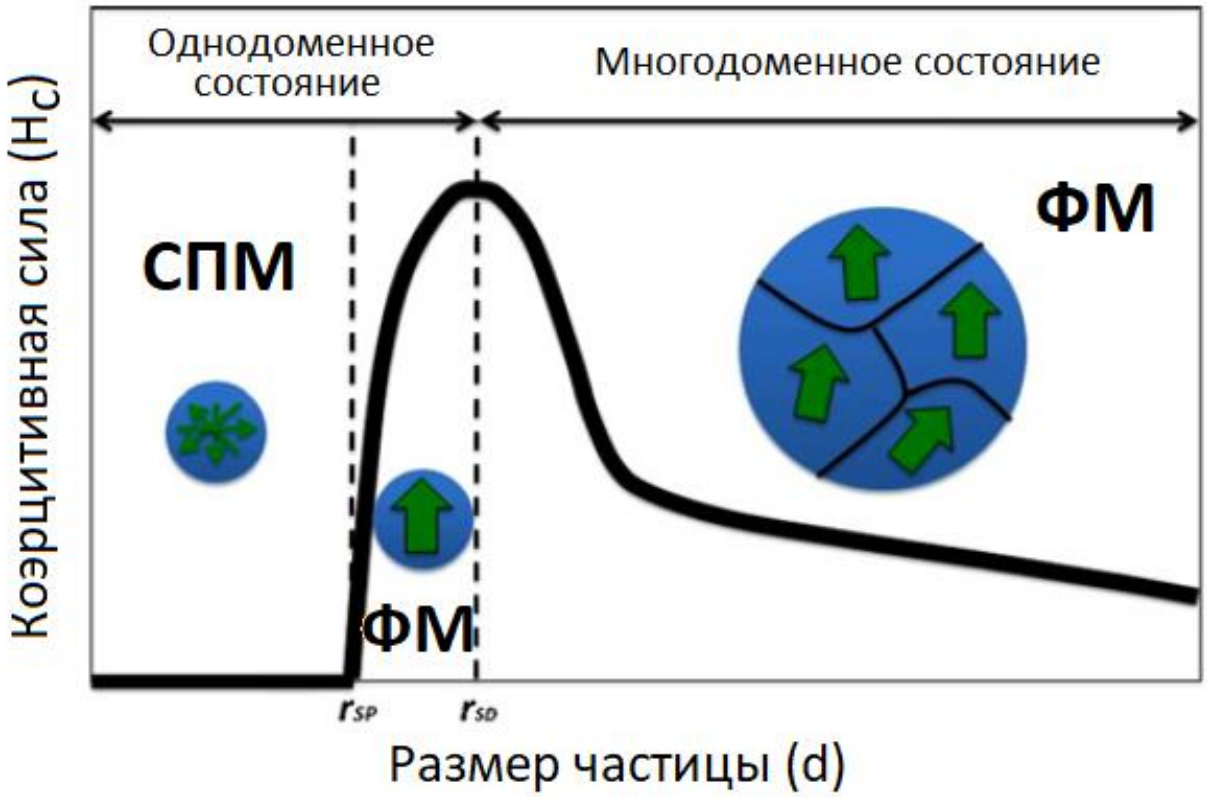


Рисунок 92. Зависимость коэрцитивной силы от диаметра частицы [571]

Радиус перехода в суперпарамагнитное состояние определяет критический размер, ниже которого положение магнитного момента частицы определяется главным образом тепловыми флуктуациями [572].

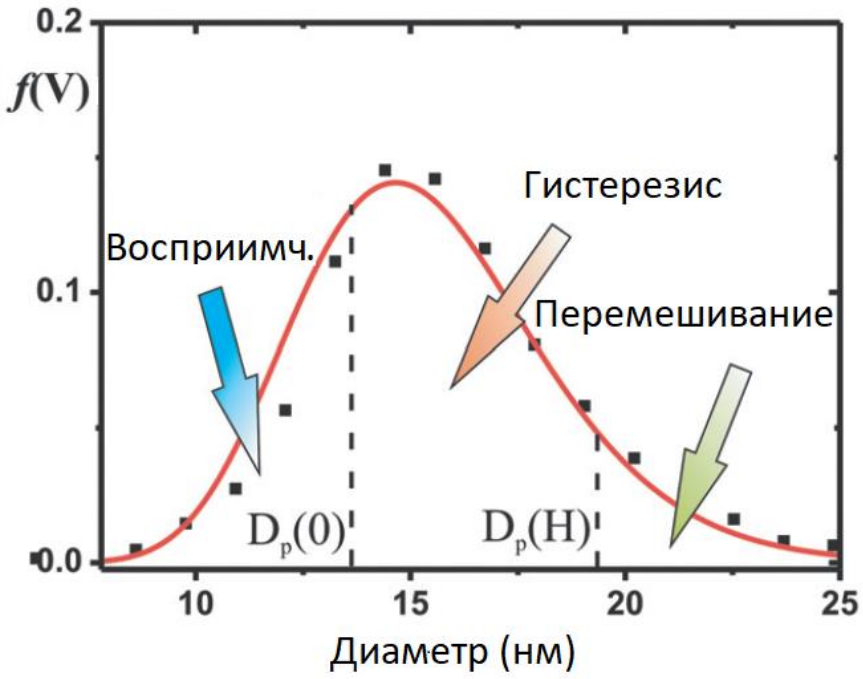


Рисунок 93. Функция распределения наночастиц по объему в зависимости от их размера. Критические диаметры D_p (0) = 13.5 нм и D_p (H) = 19.4 нм (для константы анизотропии $K = 3 \times 10^5$ эрг см$^{-3}$) разделяют вклады в нагрев из-за высокой величины магнитной восприимчивости, гистерезисных потерь и перемешивания частиц в коллоидном растворе (в переменном магнитном поле 250 Э с частотой 111.5 кГц) [573].

Частицы малых размеров находятся в однодоменном состоянии, и их способность к разогреву при данной амплитуде и частоте магнитного поля определяется магнитной восприимчивостью (*Рисунок 93*). По мере увеличения размера частицы на первый план выходят потери, обусловленные гистерезисом, и величина разогрева определяется площадью петли гистерезиса, т.е. намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой. Наконец, при еще больших диаметрах становятся заметными механизмы, связанные с вязким трением при вращении и движении частицы подобно магнитной стрелке компаса в магнитном поле.

В системах, содержащих суперпарамагнитные наночастиц, существуют два механизма тепловыделения при перемагничивании в переменном электромагнитном поле: механизмы неелевской и броуновской релаксации. Релаксация Нееля зависит от величины энергии барьера магнитной анизотропии, которой нужно обладать для того, чтобы магнитный момент частицы мог изменить свое направление на противоположное. Значение этой энергии зависит от анизотропии частицы (материал, форма) и объема наночастицы. Броуновский механизм релаксации зависит от способности частицы развернуть

направление намагниченности только за счет физического вращения частицы в физиологическом растворе, что, в свою очередь, зависит от двух параметров: вязкости жидкости и гидродинамического диаметра частицы (гидродинамический диаметр включает в себя неорганическое покрытие частицы и прилегающий слой жидкости). Оба механизма действуют одновременно и зависимость нагревательной способности от диаметра быстро уменьшается при отдалении от максимума. Механизм броуновской релаксации становится более эффективным, чем неелевский, при использовании сравнительно больших наночастиц, в случае рассмотрения суперпарамагнитных наночастиц (10 нм) больший вклад дает неелевский механизм. Броуновская релаксация преобладает в случае, когда жидкость, содержащая наночастицы, очень вязкая. Преобладание броуновского или неелевского механизма релаксации зависит от соотношения времен релаксации (формулы (54)-(56)). Для достижения высокой скорости нагрева время релаксации Нееля не должно превышать время релаксации Броуна. В описанной теории механизмов магнитной гипертермии в зависимости от диаметра наночастиц отсутствует гладкий переход между механизмами, поэтому большинство исследований до настоящего времени апеллируют к классической работе [2].

Многодоменные ферромагнитные материалы нагреваются в основном за счет гистерезисного перемагничивания и МКЭ. При изменении намагниченности магнитного материала от M_1 до M_2 необходимо затратить работу W [574]:

$$W = \int_{M_1}^{M_2} H dM \tag{50}$$

Произведенная работа частично накапливается в магнитном материале в виде потенциальной энергии, а частично рассеивается в виде тепла. Если производится перемагничивание образца с магнитным гистерезисом, то в конце гистерезисного цикла петля гистерезиса замыкается, потенциальная энергия принимает свое первоначальное значение, а вся произведенная в течение цикла работа полностью превращается в тепловую энергию. Ясно, что чем шире петля и, соответственно, больше её площадь, тем больше будут потери на гистерезис, и тем эффективнее будет осуществляться преобразование электромагнитной энергии в тепловую. Если перемагничивание происходит циклически, что имеет место при периодическом изменении внешнего магнитного поля, то выделившаяся энергия записывается в виде:

$$W = f \oint H dM \tag{51}$$

где *f* – частота перемагничивания. При перемагничивании в переменном поле существуют ещё два процесса, которые могут давать вклад в диссипацию энергии в магнитном образце. Это потери на вихревые токи (токи Фуко) и на ферромагнитный резонанс. Однако из-за малого размера частиц и относительно низких используемых в гипертермической терапии частот эти потери можно не учитывать.

Спектр магнитных наночастиц, позиционируемых для потенциального применения в методе магнитной гипертермии весьма широк: монодисперсные MFe_2O_4, Co, Fe, CoFe, FePt, $SmCo_5$ [575], наночастицы типа ядро/оболочка Fe/Fe_3O_4 [576], магнетит Fe_3O_4, стабилизированный декстраном, катионными липосомами, поливиниловым спиртом, гидрогелем, маггемит (γ-Fe_2O_3), стабилизированный лигандами, например, декстраном [566], ферриты $Zn_xFe_{3x}O_4$ [577], NiCa феррит [578], $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$, [579], $Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ [580,581], $Zn_xMn_{(1-x)}Fe_3O_4$ [582], $Co_xNi_{(1-x)}Fe_2O_4$ [583,584], FeCo-Au [585], Fe + Au [586], разнообразные композиты оксида железа $Mn_xZn_xGd_xFe_{(2-x)}O_4$ [565], Co–Pd зерна [587], микродиски [588], магнитная биокерамика на основе гидроксилапатита $Ca_5(PO_4)_3OH$ [589,590], $Fe_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ наночастицы [591]. При этом все известные на сегодняшний день перспективные материалы для реализации метода магнитной гипертермии, как правило, не применяются в клинической практике. Из перечисленных составов в настоящий момент имеется немногим более десятка составов с температурой Кюри в нужном диапазоне, из них половину составляют составы с токсичным никелем.

Поэтому автором также проведен анализ составов частиц, которые в настоящее время реально используются: как правило, это суперпарамагнитные или стабильные ферромагнитные частицы с повышенной биосовместимостью, защитным покрытием и улучшенными тепловыми свойствами, производные от магнетита (Таблица 1 в обзорной работе автора [А62]).

В методе магнитной гипертермии используются две группы устройств. В первой группе используется метод непосредственного воздействия электромагнитным полем на опухолевые ткани. В некоторой степени данный подход считается неинвазивным, но довольно опасным для пациента, так как для максимального контроля «облучаемой» области в опухоль посредством катетеризации или хирургически имплантируются специальные электроды. Вторая группа методов использует быстрый и однородный нагрев опухоли за счет использования магнитных наночастиц и феррожидкостей, который снижает риски термического повреждения здоровых тканей. Обобщение существующих на сегодняшний день инструментальных подходов к реализации метода магнитной гипертермии представлено в Таблице 3 обзорной работы автора [А62]).

Математическое моделирование нагрева ферромагнитных частиц

В связи с отсутствием в литературе универсального подхода по оценке нагревательных свойств магнитных наночастиц различного химического состава для перспективы их использования в методе МЖГ в настоящей главе в рамках единого подхода была проведена теоретическая оценка 24 потенциально перспективных составов магнитных наночастиц. Так, для различных элементных составов (в том числе с неизвестными магнитными свойствами) и распределений частиц по размеру был рассчитан коэффициент SAR, в том числе, были рассмотрены наночастицы редкоземельных металлов и сплава железо-родий.

В этом разделе главы рассматривается модифицированный механизм нагрева коллоидных ферромагнитных жидкостей под воздействием внешнего переменного магнитного поля, основы которого предложены в работе [2]. Соотношение для объемной мощности рассеяния записывается следующим образом:

$$P = \pi \mu_0 f H_0^2 \chi'', \qquad [P] = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^3}, \tag{52}$$

где μ_0 – магнитная постоянная, f – частота внешнего переменного магнитного поля (Гц), H_0 – амплитуда внешнего магнитного поля (А·м$^{-1}$), χ'' – мнимая часть комплексной магнитной восприимчивости $\chi = \chi' - i\chi''$ магнитных наночастиц.

В общем случае, объемная мощность рассеяния складывается из трех составляющих: [592]: за счет магнитной восприимчивости, потерь, связанных с перемагничиваниванием за счет гистерезиса и потерь, связанных с вязким трением при перемешивании частиц в растворе (*Рисунок 93*). При этом, такое разделение весьма условно, зависит от огромного количества факторов в каждом конкретном, и, соответственно, каждый вклад не может быть учтен отдельно при выполнении расчетов. По этой причине в настоящей работе нагрев магнитных наночастиц рассматривается в рамках так называемой простой эвристической модели комплексной магнитной восприимчивости. Как показано в работе [593], данная модель совпадает с точным решением общего уравнения Фоккера-Планка для вероятностной функции различных ориентаций магнитного момента и оси легкого намагничивания ферромагнитной частицы (Раздел II [594]). В линейном приближении комплексная магнитная восприимчивость в данной модели записывается как:

$$\chi = \chi_0 \frac{1}{1 + i\omega\tau}, \tag{53}$$

где $\chi_0 = n\,\mu_0 m^2/(3k_Б T)$ – статическая магнитная восприимчивость на единицу объема, содержащего n (см$^{-3}$) частиц, m – абсолютное значение вектора магнитного момента (А·м^2), $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота (с$^{-1}$), τ – эффективное время релаксации системы (систем).

Поскольку Броуновская и Неелевская релаксация происходят одновременно, то эффективное время релаксации τ определяется как:

$$\tau = \frac{\tau_B \tau_N}{\tau_B + \tau_N} \tag{54}$$

где

$$\tau_B = \frac{3\,\eta\,V_H}{k_Б\,T} \tag{55}$$

- время Броуновской релаксации, η – коэффициент динамической вязкости (Па·с), $V_H = V\left(1+\frac{\delta}{R}\right)^3$ – гидродинамический объем частицы, который превышает объем сферической частицы ($V = 4/3 \cdot \pi R^3$) с радиусом R, покрытой пленкой впитывающего ПАВ толщиной δ;

$$\tau_N = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\tau_0\,\frac{e^{\Gamma}}{\sqrt{\Gamma}}, \qquad \Gamma = \frac{KV}{k_Б T}, \tag{56}$$

- время релаксации Нееля, где τ_0 – масштабный фактор (зависит от множества внутренних свойств частицы и находится в диапазоне $10^{-13} \div 10^{-8}$с) [595], K – эффективная константа магнитной анизотропии, которая может включать вклады от магнитокристаллической анизотропии, поверхностного разупорядочения или анизотропии формы. Константы анизотропии, в целом, зависят от множества внешних факторов и, в случае магнитных наночастиц, точно экспериментально не определяются, а имеют распределение относительно среднего значения, как правило, при вычислениях берется соответствующее значение для объемного материала. По этой причине значение константы магнитной анизотропии выбирают в наиболее часто наблюдаемом диапазоне $K = 10 \div 10^5$ Дж·м$^{-3}$ [596], при этом масштабный фактор $\tau_0 = 10^{-9}$с.

Из уравнений (*54*)-(*56*) следует, что мнимая составляющая комплексной магнитной восприимчивости определяется как:

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \tag{57}$$

Для монодисперсных частиц модуль вектора магнитного момента – $m = M_s V$, где $M_s -$ намагниченность насыщения, и $n = \phi/V$, где ϕ – это объемная доля магнитных частиц в ферромагнитной жидкости. Отсюда, равновесная магнитная восприимчивость:

$$\chi_0 = \frac{\phi}{V} \cdot \frac{\mu_0 M_s^2 V^2}{3kT} \tag{58}$$

В итоге, объемная мощность рассеяния суспензии монодисперсных магнитных частиц имеет следующий вид:

$$P = \pi\mu_0 f H_0^2 \chi_0 \frac{2\pi f\tau}{1+(2\pi f\tau)^2} \sim \frac{1}{2\pi\tau}\frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} \tag{59}$$

В случае с ферромагнитной жидкостью, состоящей из полидисперсных магнитных частиц с определенным распределением по размеру $g(d)$, где d – диаметр частицы, соотношение для среднего значения объемной мощности рассеяния записывается следующим образом:

$$\bar{P} = \pi\mu_0 f H_0^2 \overline{\chi_0} \cdot \frac{2\pi f}{\overline{d^6}} \int_0^\infty \frac{\tau(d) d^6}{1+(2\pi f \tau(d))^2} g(d) \mathbb{d}d \,, \tag{60}$$

где $\overline{\chi_0} = \frac{\phi\pi\mu_0 M_s^2}{18kT} \cdot \frac{\overline{d^6}}{\overline{d^3}}$, $\overline{d^6} = \int_0^\infty d^6 \, g(d) \mathbb{d}d$, $\overline{d^3} = \int_0^\infty d^3 \, g(d) \mathbb{d}d$.

В экспериментах с ферромагнитными жидкостями из полидисперсных суперпарамагнитных частиц часто наблюдается логнормальное распределение частиц по диаметру (если случайная величина имеет логнормальное распределение, то ее логарифм имеет нормальное распределение):

$$g_{\log}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} s d} \exp\left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2s^2}\right], \tag{61}$$

где d_0 – медиана и $d_0^2 \exp s^2 (\exp s^2 - 1)$ – дисперсия, s – параметр логнормального распределения.

Также зачастую применимо распределение Гаусса:

$$g_{\mathrm{G}}(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(d-d_0)^2}{2\sigma^2}\right], \tag{62}$$

где d_0 – медиана, а σ^2 – дисперсия.

Интегрирование должно выполняться в диапазоне от 0 до бесконечности, что предполагает наличие частиц с бесконечным (в случае с распределением Гаусса даже отрицательным) диаметром, что, разумеется, противоречит физическому смыслу. Соответственно, в настоящей работе интегрирование происходит в диапазоне значений диаметров от самых низких до самых высоких значений, наблюдаемых экспериментально.

В используемом линейном приближении коэффициент SAR может быть представлен в следующем виде:

$$\mathrm{SAR} = \frac{\bar{P}}{\phi\rho}, \tag{63}$$

где ρ – плотность материала магнитных частиц (кг·м$^{-3}$). Из уравнений (*58*) и (*59*) следует, что объемная мощность рассеяния пропорциональна объемной доле магнитных частиц в ферромагнитной жидкости. Следовательно, согласно уравнению (*63*) SAR не зависит от ϕ и является характеристикой магнитных частиц в рассматриваемой ферромагнитной жидкости. Во всех расчетах в качестве среды использовалась вода ($\eta = 0.01$ Па·с). Начальная температура равна $T = 296$ К. Толщина пленки сорбирующего ПАВ равна нулю ($\delta = 0$). Амплитуда переменного магнитного поля $H_0 = 75 \div 200$ Оэ, частота

$f = 100$ кГц. При таком выборе параметров внешнего поля выполняется критерий Брезовича: в настоящей главе максимальное значение произведения амплитуды и частоты магнитного поля составляет $(H_0 f)_{\text{мах}} \simeq 1.6 \cdot 10^9 \text{А}\cdot\text{м}^{-1}\text{с}^{-1}$. Для оценки возможного применения магнитных наночастиц были рассчитаны значения SAR для 21 перспективного и 3 базовых (Fe, Co, Gd; представлены как стандартные элементы и примеры) элементных составов (*Таблица 15*).

Таблица 15. Расчетные значения SAR для магнитных наночастиц различного химического состава.

Тип	**№**	**Соединение**	**Намагниченность насыщения M_s при $T = 296$ К, (emu/г)**	**Плотность ρ, (г/см^3)**	**Тип и параметры распределения**	**Макс. значение SAR (Вт·г$^{-1}$)**
I	1	$ZnFe_2O_4$ [597]	12.2 [597]	5.1	Логнормальное, $d_0 = 19.5$ нм, s = 0.15	13
	2	$BaO{\cdot}6Fe_2O_3$ [598]	50 [598]	5.01	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 10$ нм	15
	3	Fe [599]	218 [599]	7.86	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 20$ нм	8000
	4	γ-$(Fe_{75}Ni_{25})_{99}Mn_1$ [600]	50 [600]	8.16	Гаусса, d_0=12.2 нм, σ=0.73 нм	80
	5	$Ni_{0.65}Zn_{0.35}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ [601]	40 [601]	5.11 как $NiFe_2O_4$	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 15$ нм	70
	6	Gd [602]	125 [602]	7.9	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 20$ нм	2600
II	7	$La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ [603]	28 [603]	6.5	Логнормальное, $d_0 = 19.3$ нм, s = 0.4	130
	8	$Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [604] x = 0.2 ÷ 0.9	45 [604]	4.85 – 5.1	Гаусса, d_0=35.3 нм, σ=9 нм	650
	9	Gd_5Si_4 [605]	75 [605]	6.98	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 43$ нм	6000
	10	$Cu_{30}Ni_{70}$ [606]	5 [606]	8.5 – 8.95	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 30$ нм	11
	11	Co	157 [607]	8.9	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 28$ нм	12000
	12	$SmCo_5$ [608]	97 [609]	8.559	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 29$ нм	5000
III	13	$Ni_{1-x}Cr_x$ x=0.45–0.59	8 – 16 [610]	7.75 – 8.65	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 100$ нм	25
	14	$ZnGd_{0.02}Fe_{1.98}O_4$ [611]	5.64 [611]	5.1 как $ZnFe_2O_4$	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 100$ нм	3.3

	15	Fe_3O_4	75 [612]	5.17	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 100$ нм	650
	16	$CoFe_2O_4$ [613]	56.7 [613]	4.9	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 69.5$ нм	340
	17	$Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ [614]	59 [614]	4.58	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 70$ нм	340
	18	$La_{0.85}Na_{0.15}MnO_{3-\delta}$ $La_{0.75}Ag_{0.25}MnO_{3-\delta}$ [615]	2 [615]	6.5 как $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 100$ nm	0.55
	19	$CuFe_2O_4$ [616]	31 [616]	5.17	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 93$ нм	110
IV	20	γ-Fe_2O_3 [617]	90 [618]	4.6	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 5$ нм	0.75
	21	$Fe_{50}Rh_{50}$ [619]	48 [619]	9.58	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 150$ нм	400
	22	FeCo [620]	192 [620]	8.6	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 5 - 10$ нм	70
	23	FePt [621]	68 [622]	14.81	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 4$ нм	0.35
	24	$Mg_{1+x}Fe_{2-2x}Ti_xO_4$ [623] x=0.37	8 [623]	4.26 как $MgFe_2O_4$	Монодисперсное, $\bar{d} \simeq 150$ нм	6

Значения SAR, как правило, находятся в диапазоне 10÷100 Вт/г [624], что также справедливо для большинства составов, представленных в *Таблица 15*. При этом, в ряде работ опубликованы гораздо большие значения данного параметра, например для бактериальных магнитосом (1000 Вт/г в магнитном поле 10 кА/м с частотой 410 кГц) [625]. Такие значения, превышающие 1000 Вт/г, также предсказаны в ряде теоретических работ [626,627], соответственно, полученные в настоящей работе для составов $SmCo_5$ и Gd_5Si_4 расчетные значения SAR справедливы (с учетом приближений модели).

Так, для большинства рассматриваемых составов значение константы анизотропии точно не известно, поэтому выбранный диапазон этих значений в каждом случае может быть расширен. Поэтому в работе представлены максимально возможные значения SAR для заданного диапазона значений константы анизотропии. Также для всех составов значение SAR указано для максимальной амплитуды переменного магнитного поля (200 Э). По указанным причинам только исходя из расчетных данных нельзя сделать вывод о приоритете тех или иных магнитных наночастиц. Более того, в литературе отмечены случаи, когда экспериментальные значения SAR оказывались значительно меньше теоретически предсказанных [628]. При этом полученные данные позволяют оценить перспективность применения того или иного состава при заданном значении размера частицы. Например, при $\bar{d} \simeq 30$ нм соединение $SmCo_5$ продемонстрировало более высокое значение SAR, чем $Cu_{30}Ni_{70}$, при этом оно же ниже соответствующего значения элементарного Co. Аналогичный эффект наблюдается при сравнении других многоэлементных наночастиц с основными моноэлементными составами.

Также при рассмотрении эффективности нагрева важно отметить роль распределения магнитных наночастиц по размеру. Увеличение монодисперсности частиц приводит к росту значения SAR для всех рассматриваемых составов. Например, на *Рисунке 94* показана зависимость значения SAR от параметров логнормального распределения частиц по размеру для соединения $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ при значении константы анизотропии $K = 50$ Дж·м$^{-3}$.

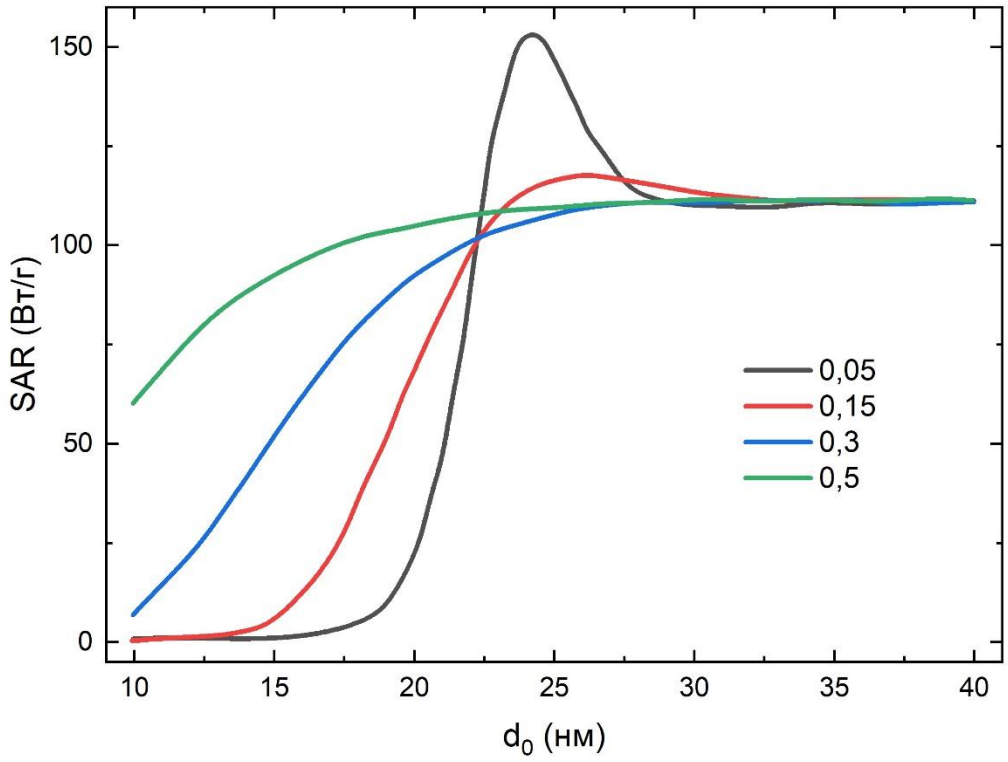


Рисунок 94. Зависимость значения SAR от параметра логнормального распределения s по диаметру магнитных наночастиц для состава $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ *при значении константы анизотропии* $K = 50$ *Дж·м*$^{-3}$ *(синий –* $s = 0.05$*; оранжевый –* $s = 0.15$*; зеленый –*$s = 0.3$*; зеленый, красный –* $s = 0.5$.

В зависимости от размера магнитных наночастиц существует четыре различных типа изменения SAR, которые продемонстрированы на примере соединения Gd_5Si_4. (*Рисунок 95*).

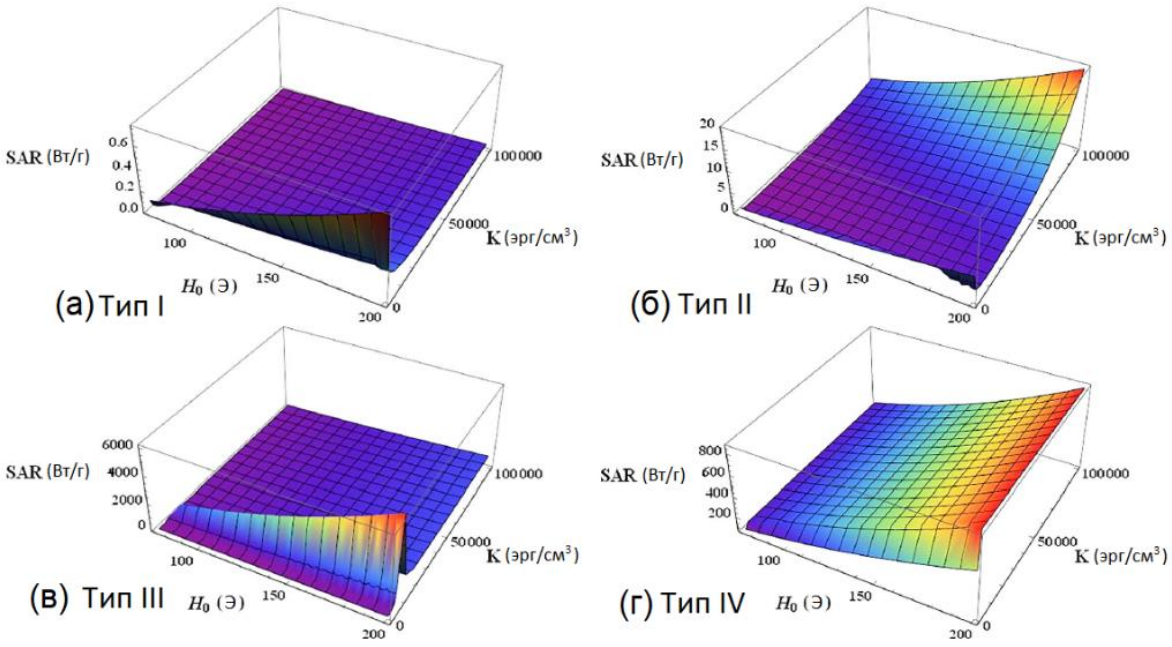


Рисунок 95. Поведение SAR для соединения Gd_5Si_4 в зависимости от размера частиц (а) тип I ($d = 5$ нм); (б) тип II ($d = 15$ нм); (в) тип III ($d = 40$ нм); (г) тип IV ($d = 100$ нм).

Для наночастиц по типу I наблюдается резкое снижение значения SAR с увеличением их анизотропии, после чего следует плато на минимальном значении. Наночастицы типа II демонстрируют медленный и достаточно плавный рост SAR до целевого значения при заданных параметрах намагниченности насыщения, плотности, распределения частиц по размеру и константе анизотропии. Для наночастиц типа III характерен резко выраженный пик, при этом достаточно быстро достигается асимптотическое значение SAR. При типе IV наночастицы демонстрируют резкое увеличение SAR, затем следует плато на максимальном значении. Такие зависимости SAR универсальны для всех рассматриваемых элементных составов наночастиц (не приведены в настоящей работе из-за однотипности). Так как в большинстве практических случаев точное значение константы анизотропии неизвестно, можно заключить, что свойства наночастиц по типу IV (характерный размер около 70÷100 нм) демонстрируют наиболее предсказуемые значения SAR. Выявление таких типов поведения позволяет проводить анализ тенденций изменения (увеличения или уменьшения) SAR в зависимости от размера наночастиц.

Такое поведение SAR является следствием зависимости эффективного времени релаксации от константы анизотропии. Для ее заданного значения SAR пропорционален H_0^2 согласно (*60*). В случае фиксированного значения амплитуды переменного внешнего

магнитного поля зависимость SAR пропорциональна величине $\frac{2\pi f\tau}{1+(2\pi f\tau)^2}$. Зависимость эффективного времени релаксации τ от значения K для различных типов поведения SAR показана на *Рисунке 96*.

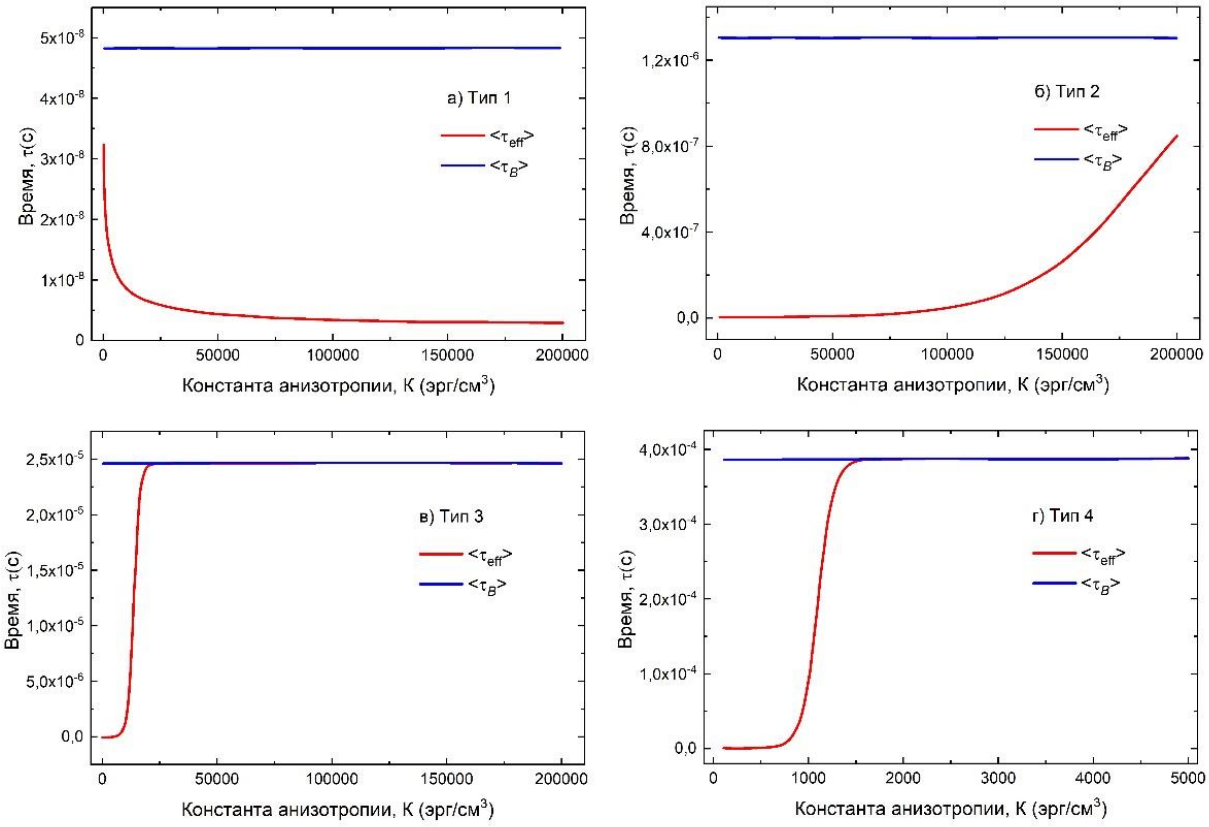


Рисунок 96. Зависимость эффективного времени релаксации τ от значения K для различных типов магнитных наночастиц (на примере соединения Gd_5Si_4) в зависимости от размера частицы A) тип I ($d = 5$ нм); B) тип II ($d = 15$ нм); C) тип III ($d = 40$ нм); D) тип IV ($d = 100$ нм).

Согласно (*54*) среднее значение эффективного времени релаксации с ростом K стремится к времени броуновской релаксации. На *Рисунке 96* видно, что время релаксации Нееля преобладает над временем броуновской релаксации при низких значениях константы анизотропии. Согласно (*60*) и (*63*) для получения максимальных значений SAR также необходимо максимизировать отношение M_s^2/ρ.

Для верификации модели на *Рисунке 97* приводится сравнение экспериментальных и теоретических значений SAR для соединения $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$.

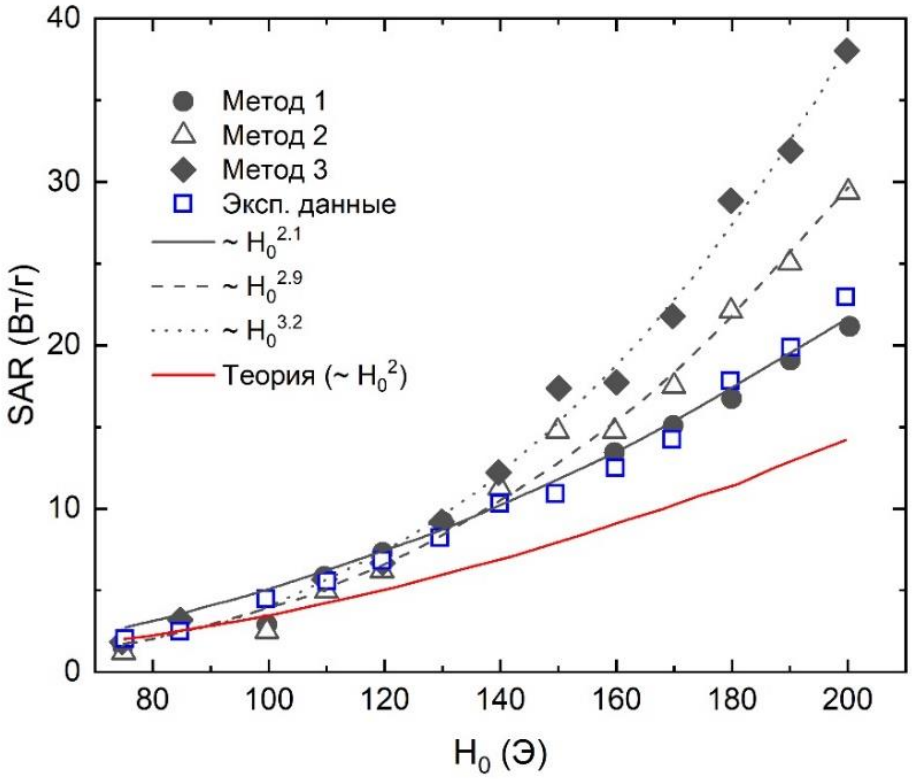


Рисунок 97. Сравнение «сырых» экспериментальных (синие незакрашенные квадраты), рассчитанных в настоящей главе теоретических (красная кривая) и обработанных тремя различными методами экспериментальных данных (черно-белые символы) значений SAR: метод 1 – Бокса-Лукаса, метод 2 – скорректированного наклона, метод 3 – устойчивого состояния; для $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ ($K = 50$ *Дж·м*$^{-3}$).

Экспериментальные данные по нагреву частиц $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, полученные в настоящей работе, были откорректированы с использованием трех аналитических методов, которые позволяют в той или иной степени минимизировать влияние тепловых потерь, связанных с недостижимостью идеальных адиабатических условий в эксперименте по измерению нагрева магнитных наночастиц и занижающих экспериментальное значение SAR: Бокса-Лукаса, скорректированного наклона и устойчивого состояния [629,630]. Каждый из рассматриваемых методов использует классическое определение SAR, согласно которому SAR $(H_0) = A \times H_0^B$. Коэффициенты A, B определялись методом наименьших квадратов. Из сравнения результатов видно, что обычно используемый на практике метод обработки экспериментальных данных («начального наклона», экспериментальная кривая на *Рисунке 97*) весьма чувствителен к экспериментальным условиям и занижает значения SAR ~ на 25%. Очевидно, что данные, полученные этим способом ближе всего к

теоретическим значениями, полученным в рамках разработанной в настоящей главе модели, так как она не учитывает неидеальных условий эксперимента. Лучшим приближением является использование полной кривой нагрева наночастиц (метод Бокса-Лукаса), хотя и здесь можно ожидать занижение значений до 10%. Однако, метод «скорректированного наклона» дает наиболее точные результаты в широком диапазоне экспериментальных условий, и именно этот метод принят в качестве стандартного для определения SAR и ILP в настоящей работе. Соответственно, предложенная в настоящей работе теоретическая модель не достаточно точно описывает экспериментальные данные в в магнитном поле с амплитудой $H_0 \geq 130$ Э, что, тем не менее, дает приемлемые результаты, так как переменные поля с большей амплитудой чрезвычайно редко применяются на практике из-за нарушения критерия Брезовича.

В *Таблице 16* представлено сравнение экспериментальных (из работы [631]) и теоретических значений SAR для частиц магнетита Fe_3O_4.

Таблица 16. Сравнение экспериментальных (из работы [631]) и теоретических значений SAR для частиц магнетита Fe_3O_4

Диаметр наночастиц, нм	**SAR, Вт/г Fe, эксперимент** [631]	**SAR, Вт/г Fe, теория, настоящая работа**
7.5	15.6	0.013
13	39.4	52.8
46	75.6	111.1
81	63.7	111.4
282	32.5	111.4
416	28.9	111.4

В диапазоне диаметров наночастиц, применяемых в исследованиях *in vitro* (10÷60 нм) теоретические результаты хорошо совпадают с экспериментальными. Увеличение значения SAR в рассматриваемом диапазоне размеров также согласуется с литературными данными [632,633]. При этом, для больших диаметров наночастиц наблюдается значительное расхождение между экспериментальными и теоретическими значениями. Вычисления проводились в приближении сферической формы наночастиц и монодисперсного распределения их по размеру. В реальных условиях увеличение среднего размера частиц приводит к размыванию распределения и появлению анизотропии формы самих наночастиц. Кроме того, плотность каждой частицы (при большей разнице размеров в

коллоидном растворе) также может влиять на результаты. Аналогичная ситуация при сравнении теории и эксперимента наблюдалась в работе [634] для наночастиц из железа.

Представленную в настоящей работе теоретическую модель можно использовать для предварительной оценки перспективности применения наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии до проведения экспериментальных исследований. Увеличение монодисперсности приводит к высокому значению SAR. Наиболее предсказуемое изменение SAR соответствует наночастицам с диаметром ~70÷100 нм. С учетом результатов вычислений наиболее перспективными составами магнитных наночастиц для применения в методе магнитной гипертермии являются Gd, $Fe_{50}Rh_{50}$, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4, x = 0.2 \div 0.9$.

Измерение магнитотепловых свойств (нагрева) нано- и микрочастиц ферромагнитных материалов

С учетом результатов математического моделирования и исходя из результатов, полученных в главах 2 и 3, в настоящей главе были проведены измерения зависимости температуры нагрева от времени следующих составов: микрочастицы бинарных сплавов Fe_xRh_{100-x} (x = 50, 48, 45, 40 и 35), манганит лантана-стронция $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ и цинк-марганцевые ферриты $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4, x = 0.2 \div 0.9$.

Наночастицы гадолиния: модельный расчет

В отношении наночастиц гадолиния было проведено дополнительное математическое моделирование в модели опухоли. Показано, что низкие концентрации (0.1÷0.3 масс. %, при массе опухоли 50÷300 г) частиц Gd формируют однородное поле температур в месте расположения опухоли. Тепловое равновесие достигается за 2÷8 мин. Доказано, что низкочастотное (700 Гц) переменное магнитное поле с амплитудой около 200 Э в сочетании с малыми концентрациями наночастиц гадолиния 0.1÷0.3 % масс. может быть эффективно при терапевтическом нагреве до +42÷44 ^oC опухолей с массами в диапазоне 0.1-0.3 кг. Данное обстоятельство связано с различными механизмами нагрева в классических частицах гипертермии (магнетит, маггемит): гистерезис, релаксационные механизмы, и с превалирующим в рассматриваемом случае магнитокалорическом механизме нагрева. Подробные результаты расчетов представлены в работе автора [А64]. При этом наночастицы гадолиния чрезвычайно трудны в изготовлении из-за высокой химической активности гадолиния и невозможности из-за этого контролировать примесный состав (содержание кислорода, водорода, азота и воды) и форму наночастиц. Данное обстоятельство приводит к непрогнозируемым изменениям в количестве ФМ фазы,

изменению типа кристаллической структуры с ГПУ на ГЦК и, соответственно, ухудшению и/или исчезновению магнитных свойств [635–637]. Анализ литературы, посвященной синтезу наночастиц гадолиния [638–643], позволяет утверждать, что такие наночастицы всегда содержат определенное количество кислорода, таким образом, неизбежное присутствие оксида существенно понижает температуру фазового перехода ФМ-ПМ, тем самым ухудшая магнитотепловые свойства. Более того, ни в одной из работ практическое применение редкоземельных наночастиц в методе МЖГ не рассматривается (их изучение чрезвычайно ограничено из-за трудностей приготовления), соответственно, в настоящей главе рассмотрение наночастиц данного типа была ограничено математическим моделированием.

Экспериментальная установка и метод измерения SAR

Для проведения экспериментальных исследований по нагреву магнитных наночастиц в переменном поле в настоящей работе была создана не имеющая аналогов установка, позволяющая проводить исследования в поле от 0 до 200-300 Э (RMS, действующее значение; верхний предел поля зависит от частоты) с возможностью дискретной регулировки частоты: 150, 200, 250, 300 кГц (например, при 150 кГц верхний предел по полю – 200 Э, при 300 кГц – до 100 Э). Экспериментальная установка состоит из системы создания магнитного поля, включающей в себя источник питания, трансформатор, генератор и магнитную катушку, диаметр которой ~5см, что дает возможность в дальнейшем проводить испытания *in vivo*; системы измерения температуры, состоящей из термопары и измеряющего вольтметра; системы охлаждения, состоящей из помпы, качающей дистиллированную воду по трубкам для охлаждения катушки и системы внешнего управления, состоящую из персонального компьютера и переключающего устройства.

В эксперименте пробирка с измеряемым образцом (наночастицы в воде; наночастицы в воде с раковыми клетками; мышь) помещалась в рабочее отверстие катушки так, чтобы центр образца находился в области с максимальной напряженностью магнитного поля.

Магнитное поле включается на фиксированный интервал времени, в течение которого измеряется изменение температуры, вызванное внешним электромагнитным полем. После этого тепловые параметры рассчитываются согласно соответствующим уравнениям. В управляющей программе можно задать время, в течение которого будет включено магнитное поле, а также интервал, с которым будет измеряться температура образца.

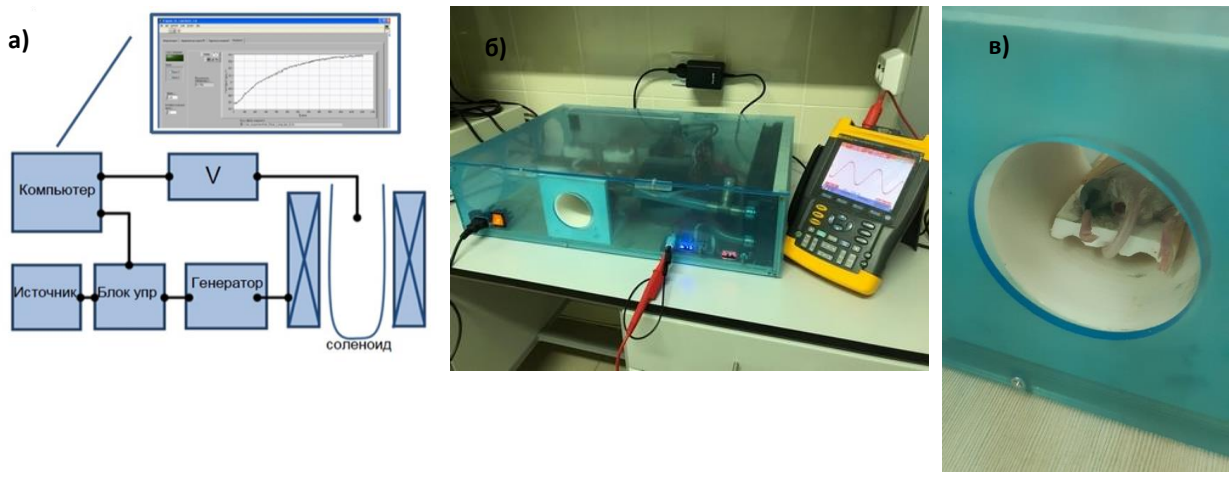


Рисунок 98. а) блок-схема установки для измерения магнитотепловых свойств наночастиц, б) реальный вид установки по измерению температуры, в) пример работы установки с помещением внутрь катушки лабораторного животного (мышь).

Согласно методу скорректированного наклона, экспериментально определяется не только кривая нагрева, но и охлаждения после выключения магнитного поля. Удельная мощность нагрева, таким образом, пропорциональна сумме модулей наклонов кривых нагрева и остывания при данной температуре [644]. Чтобы определить «истинный» наклон в данный момент времени (и, значит при данной температуре) нужно прибавить к экспериментальному еще модуль наклона на кривой остывания при этой же («данной») температуре (пример определения наклона приведен на *Рисунке 99*): адиабатический наклон – сумма наклонов в точках 1 и 2, взятых по модулю.

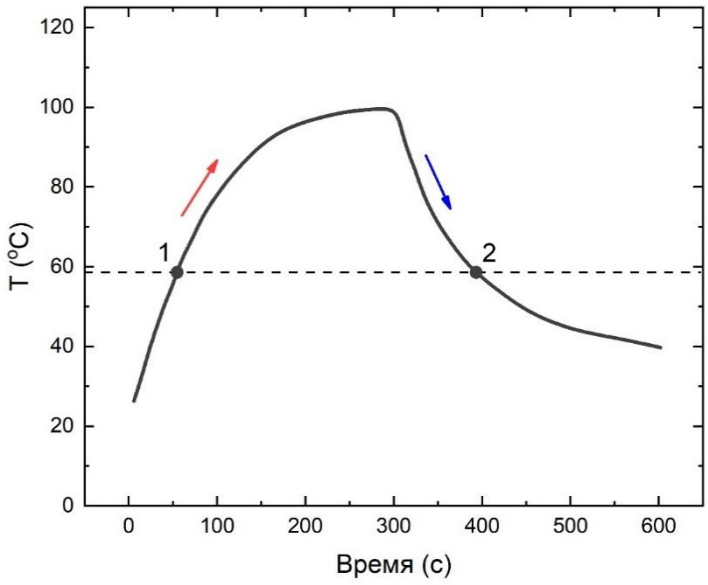


Рисунок 99. Зависимость нагрева частиц от времени в поле 70 Э при частоте 100 кГц.

Микрочастицы эквиатомного бинарного сплава железо-родий

В литературе описываются наночастицы FeRh с практически нулевым значением МКЭ. Так, в [515] нанопреципитаты FeRh (~10 нм), полученные термическим отжигом быстро затвердевшего сплава $(FeRh)_5Cu_{95}$, находятся в структуре типа $L1_0$ ($CuAu_{1-y}Pd_y$), претерпевая переход АФМ-ФМ при температуре примерно 130 K, что значительно ниже, чем у объемного сплава FeRh. В работах [645–647] в наночастицах Fe_xRh_{100-x} (x = 35-80) с размером зерна в среднем 3-5 нм наблюдается α′ фаза, сопровождаемая γ фазой, переход АФМ – ФМ наблюдается при температуре 470 К для x = 39. В работе [648] сообщается о сосуществовании α′ и γ фазы и переходе АФМ-ФМ при температуре 350 К в наночастицах (4-20 нм) сплава $Fe_{51}Rh_{49}$, синтезированных путем совместного восстановления в присутствии полиола. Наночастицы FeRh демонстрируют весьма низкие значения намагниченности, не более 2×10^{-3} emu/г в поле 100 Э даже в областях с ферромагнитным упорядочением [649].

Таким образом, требуется более тщательное изучение дисперсных сплавов FeRh, что и было сделано в настоящей работе. Поэтому, в настоящей главе приводятся результаты экспериментального исследования микрочастиц бинарных сплавов Fe_xRh_{100-x} (x = 50, 48, 45, 40 и 35) с целью их возможного применения в методе МЖГ [65].

Образец эквиатомного порошкового сплава FeRh был синтезирован в результате высокотемпературной твердофазной реакции эквимолярных соединений $FeCl_3\cdot6H_2O$ (чистота 99 вес. %) и $RhCl_3\cdot3H_2O$ (содержание родия 40.5±2.0 вес. %).

На *Рисунке 100* показаны рентгеновские спектры (дифрактометр DX-2700 с источником излучения Cu K_α, 2θ в диапазоне от 25 до 90 ° с шагом 0.02°) пяти образцов бинарного сплава Fe_xRh_{100-x}, x = 50, 48, 45, 40 и 35. Два набора вертикальных диаграмм в нижней части рисунка представляют собой расчетные брэгговские дифракционные пики химически упорядоченной α′ фазы (FeRh) со структурой типа CsCl (PDF 03-065-0986) и γ фазы (Fe_3Rh_7) с гранецентрированной кубической структурой (ГЦК) (PDF 03-065-7228). В верхней части рисунка указаны индексы кристаллических плоскостей для двухкомпонентных фаз. Дифракционные пики для угла 2θ = 29.8° и 53.1° подтверждают, что эквиатомный сплав $Fe_{50}Rh_{50}$ имеет упорядоченную α′-фазу типа CsC1 [650]. Образец можно рассматривать как однофазный в пределах разрешения дифрактометра. Однако при более высоком содержании родия дифракционный пик, расположенный под углом 2θ = 41.5°, указывает на присутствие γ-фазы с ГЦК структурой.

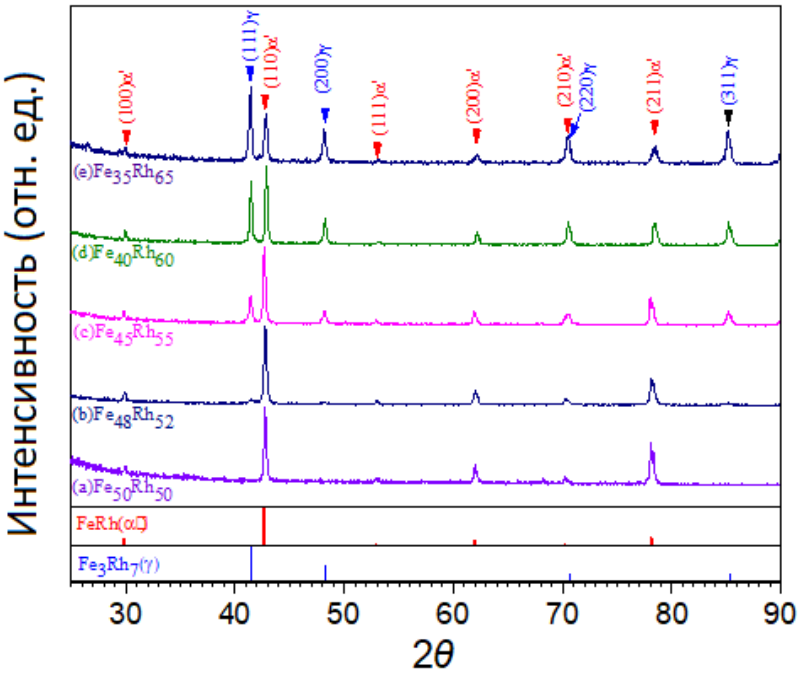


Рисунок 100. Рентгеновские дифрактограммы (a) $Fe_{50}Rh_{50}$; (b) $Fe_{48}Rh_{52}$; (c) $Fe_{45}Rh_{55}$; (d) $Fe_{40}Rh_{60}$; (e) $Fe_{35}Rh_{65}$. Внизу показаны расчетные дифракционные пики α (FeRh) и γ (Fe_3Rh_7) фаз.

В *Таблице 17* приведены параметры элементарной ячейки и фазовый состав исследуемых образцов.

Таблица 17. Параметры ячейки и молярная фазовая концентрация сплавов Fe_xRh_{100-x} (x = 50, 48, 45, 40, 35).

Сплав	**Параметр элементарной ячейки (Å)**		**Молярная концентрация (%)**	
	α′	**γ**	**α′**	**γ**
$Fe_{50}Rh_{50}$	2.9962	---	100	0
$Fe_{48}Rh_{52}$	3.0036	3.7745	97.03	2.97
$Fe_{45}Rh_{55}$	3.0066	3.7779	79.41	20.59
$Fe_{40}Rh_{60}$	2.9846	3.7887	71.19	28.81
$Fe_{35}Rh_{65}$	2.9874	3.7889	61.71	38.29

В образце $Fe_{50}Rh_{50}$ *a* = 2.9962 Å, что находится в хорошем согласии с соответствующим значением для тонких пленок 2.9930 Å [651]. С увеличением содержания родия параметр элементарной ячейки α′ фазы незначительно возрастает и достигает

максимума 3.0066 Å при x = 45. Далее, при увеличении концентрации родия, значение уменьшается. Такое поведение может быть вызвано изменением магнитного состояния сплава: в процессе фазового перехода АФМ-ФМ объем ячейки увеличивается примерно на 1% [652]. Таким образом, повышенные значения параметра для *x* = 50, 48 и 45 можно объяснить увеличением содержания родия, атомный радиус которого (1.34 Å), больше, чем у железа (1.26 Å). Относительно меньшие значения для *x* = 40 и 35 могут быть объяснены АФМ состоянием сплава при комнатной температуре (*Рисунок 101*). Кроме того, по мере увеличения содержания родия параметр ячейки в γ-фазе также увеличивается: его величина находится в диапазоне между значениями для Fe_3Rh_7 (*a* =3.7717 Å, PDF 03-065-7228) и чистого Rh (*a* = 3.8031 Å). Судя по интенсивности дифракционных пиков γ фазы, ее концентрация в сплаве также растет с увеличением содержания родия.

На *Рисунке 101* приведены температурные зависимости намагниченности микрочастиц сплава железо-родий в поле 5 кЭ в интервале температур 100÷370 К. Магнитные свойства измерялись с помощью вибрационного магнитометра (максимальное поле до 3 Тл, температура в диапазоне от 70 до 370 К).

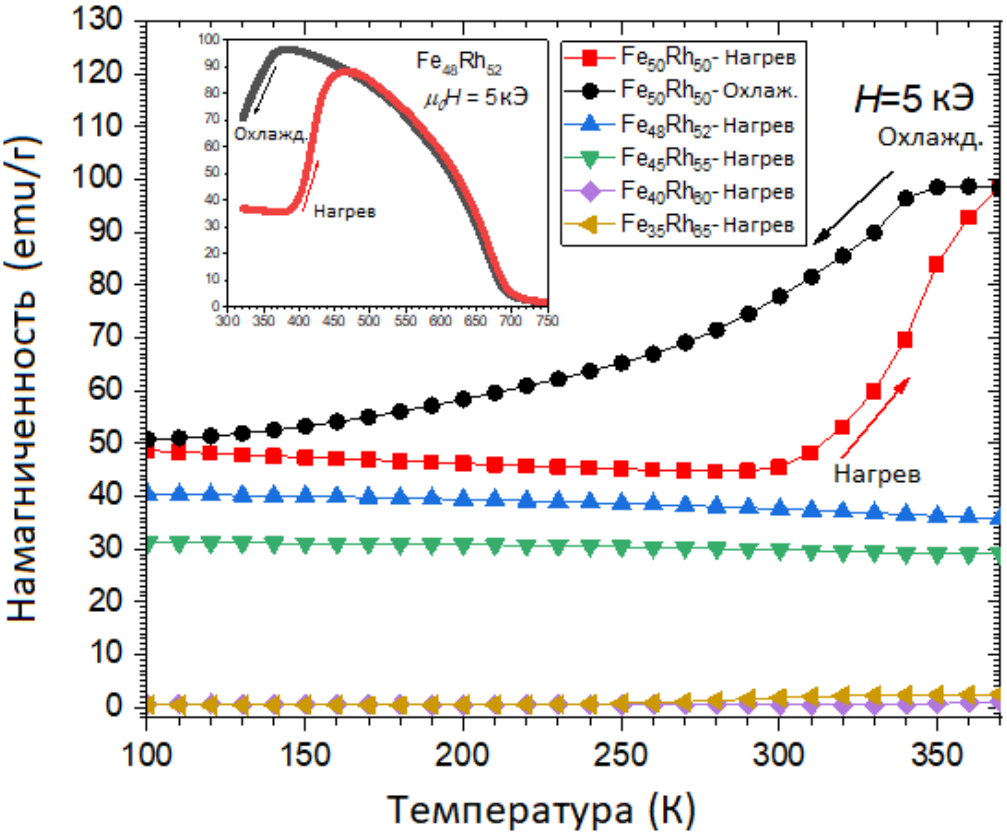


Рисунок 101. Зависимость намагниченности сплавов Fe_xRh_{100-x} (x = 50, 48, 45, 40, 35) от температуры в поле 5 кЭ.

В рассматриваемом диапазоне околокомнатных температур фазовый переход первого рода АФМ-ФМ наблюдается только в образце $Fe_{50}Rh_{50}$. При нагревании намагниченность достигает максимального значения при 370 К и возвращается к исходному значению при 100 К. Таким образом, наблюдаются большой гистерезис и явная асимметрия температурной зависимости. Для получения более подробной информации о фазовом переходе на образце $Fe_{48}Rh_{52}$ были проведены аналогичные измерения в температурном диапазоне от комнатных значений до 750 К, результаты которых приведены на вкладке *Рисунок 101*. При нагревании (переход АФМ-ФМ) намагниченность возрастает от 35.6 emu/г при 380 К до максимального значения 88.8 emu/г при 464 К. Таким образом, область фазовой трансформации составляет около 80 К, что значительно больше, чем у объемных образцов. После прохождения максимума намагниченность монотонно уменьшается, что свидетельствует о наличии фазового перехода второго рода в ПМ состояние после достижения температуры 464 К (температура Кюри находится в области 700 К). При охлаждении намагниченность уменьшается при температуре ниже 375 К, гистерезис составляет около 89 К. Как следует из Главы 3, в объемных бинарных сплавах FeRh наблюдается резкий переход первого рода, а гистерезис составляет всего около 10 К. Таким образом, дисперсные образцы демонстрируют более широкий переход и больший гистерезис по сравнению с объемными аналогами. Также можно заметить, что фазовый переход в образцах с x = 48, 45, 40 и 35 происходит при температурах выше 370 К, что существенно ограничивает потенциальное применение сплавов таких составов в виде микрочастиц.

Кроме того, при температуре ~ 100 К (существенно ниже температуры перехода) в образцах с x =50, 48 и 45 все еще наблюдаются существенные значения намагниченности. В сплавах $Fe_{35}Rh_{65}$ и $Fe_{40}Rh_{60}$ намагниченность во всем исследуемом интервале практически равна нулю, фазовый переход в исследуемом диапазоне температур не происходит. Таким образом, стабильное ФМ упорядочение наблюдается в трех образцах с x = 45, 48, 50. В объемных сплавах FeRh остаточная намагниченность отсутствует, в пленках FeRh ее значение зависит от толщины [493,650]. γ-фаза всегда является парамагнитной, поэтому остаточная намагниченность может объясняться только присутствием упорядоченной α′-фазы ниже температуры перехода. В случае наночастиц морфология поверхности играет важную роль в силу увеличенной поляризации родия на родиевых поверхностях по границе плоскости типа (100) [653]. Кроме того, из анализа фазовой диаграммы бинарного сплава FeRh (*Рисунок 35*) следует, что из-за недостаточной диффузии в околоэквиатомных сплавах могут одновременно присутствовать два типа химически упорядоченных α′ фаз с ФМ и

АФМ упорядочением, что, в свою очередь, может приводить к небольшим различиям в фазовом составе. Значения параметров ячейки таких фаз слишком близки, чтобы их можно было различить с помощью рентгеновской дифракции. Полученный в настоящей главе широкий АФМ-ФМ переход в образце $Fe_{48}Rh_{52}$ демонстрирует их сосуществование.

Для выяснения причины остаточного ФМ состояния после перехода ФМ-АФМ были изучены изменения микроструктуры образца $Fe_{50}Rh_{50}$ после отжига в вакууме при температуре 750 °C. Для определения микроструктуры и состава образцов использовались сканирующий электронный микроскоп и энергодисперсионный рентгеновский спектрометр (EDS), соответственно. После отжига частицы имеют размер от 100 до 200 нм и объединяются в микронные кластеры размером около 800-1000 нм (*Рисунок 102(а)*). На *Рисунке 102(б)* явно выделяются три пика 150, 1197 и 5275 нм, причем большинство частиц имеют микронный масштаб около значения 1197 нм. EDS-анализ поверхности кластеров показывает, что атомное отношение железа к родию на поверхности составляет примерно 65:35. Большее содержание железа на поверхности говорит о том, что концентрации железа и родия неоднородны внутри частиц и кластеров. Кроме того, величина остаточной намагниченности (*Рисунок 101*) зависит от химического состава сплава. С увеличением содержания родия остаточная намагниченность уменьшается практически до нуля при x=40 и ниже. Большее количество атомов родия в сплаве (при увеличении его концентрации) уравновешивает поверхностную концентрацию атомов железа, таким образом, в сплаве образуется повышенная концентрация фаз с АФМ упорядочением. При этом, наличие γ-фазы благоприятно сказывается на изменении поверхностной структуры основной фазы и уменьшении ферромагнитного вклада поверхностных атомов железа.

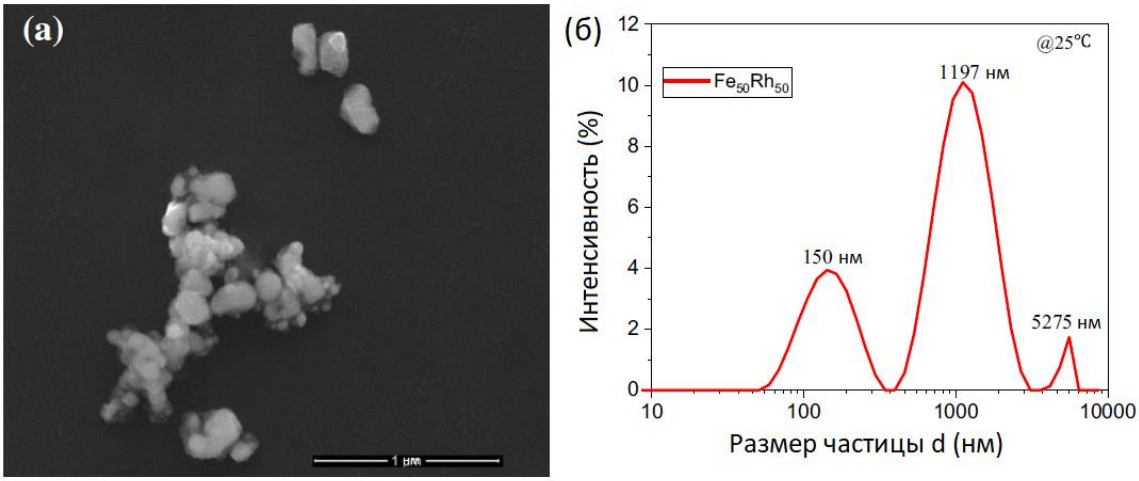


Рисунок 102. (а) Микроструктура образца $Fe_{50}Rh_{50}$, полученная с помощью СЭМ; (б) распределение частиц по размеру в образце $Fe_{50}Rh_{50}$.

На *Рисунке 103* представлены полевые зависимости намагниченности образца $Fe_{50}Rh_{50}$ в диапазоне температур 345-385 К, то есть вблизи фазового перехода.

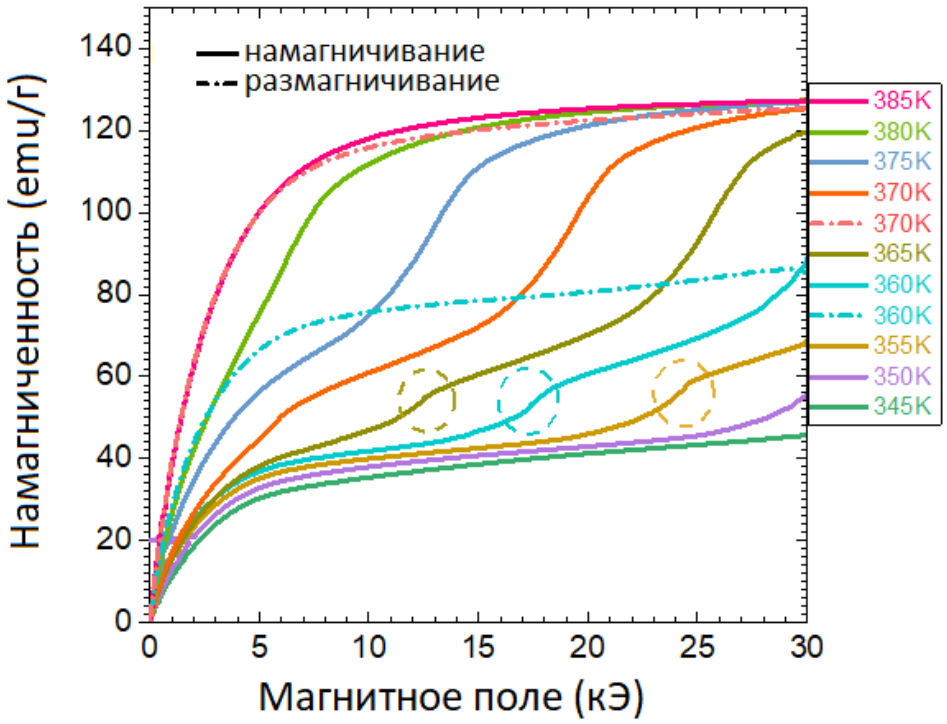


Рисунок 103. Полевые зависимости намагниченности образца $Fe_{50}Rh_{50}$ в диапазоне температур от 345 до 385 К в поле от 0 до 3 Тл.

Кривые размагничивания показаны только при температурах 360 и 370 К. При температуре ниже 345 К сплав $Fe_{50}Rh_{50}$ является преимущественно антиферромагнетиком. При 345 К намагниченность быстро возрастает при незначительном увеличении внешнего поля, затем приближается к насыщению (примерно до 40 emu/г в поле 3 Тл). В диапазоне температур от 350 до 375 К наблюдаются «ступеньки» намагниченности (отмечены пунктирными кругами на изотермах намагниченности при 355, 360 и 365 К), что свидетельствует о наличии метамагнитного перехода АФМ-ФМ, положение которого зависит от магнитного поля. Подобное поведение полевых зависимостей намагниченности не наблюдается ни в пленках, ни в объемных образцах FeRh. Данное обстоятельство можно объяснить неоднородным распределением частиц по размеру. Интересно отметить, что кривые размагничивания при 360 и 370 К не демонстрируют «ступенчатого» поведения в отличие от случая увеличения магнитного поля при тех же температурах, что можно объяснить сохранением остаточного ФМ упорядочения и неполным завершением перехода в случае приложения магнитного поля обратного направления. Это также приводит к пересечению кривых размагничивания при предыдущей и намагничивания при следующей

температурах измерения. Такое пересечение приводит к завышению значений изменения магнитной части энтропии.

Чтобы этого избежать, используется оптимизированный метод измерения. Каждый раз для получения изотермической полевой зависимости намагниченности при заданной температуре образец охлаждался до самой низкой доступной температуры (70 К) в нулевом магнитном поле, затем нагревался до требуемой температуры, после этого происходило измерение кривых намагничивания/размагничивания.

На *Рисунке 104* показаны рассчитанные по данным намагниченности значения изменения магнитной части энтропии (ΔS_M) при различных значениях внешнего магнитного поля.

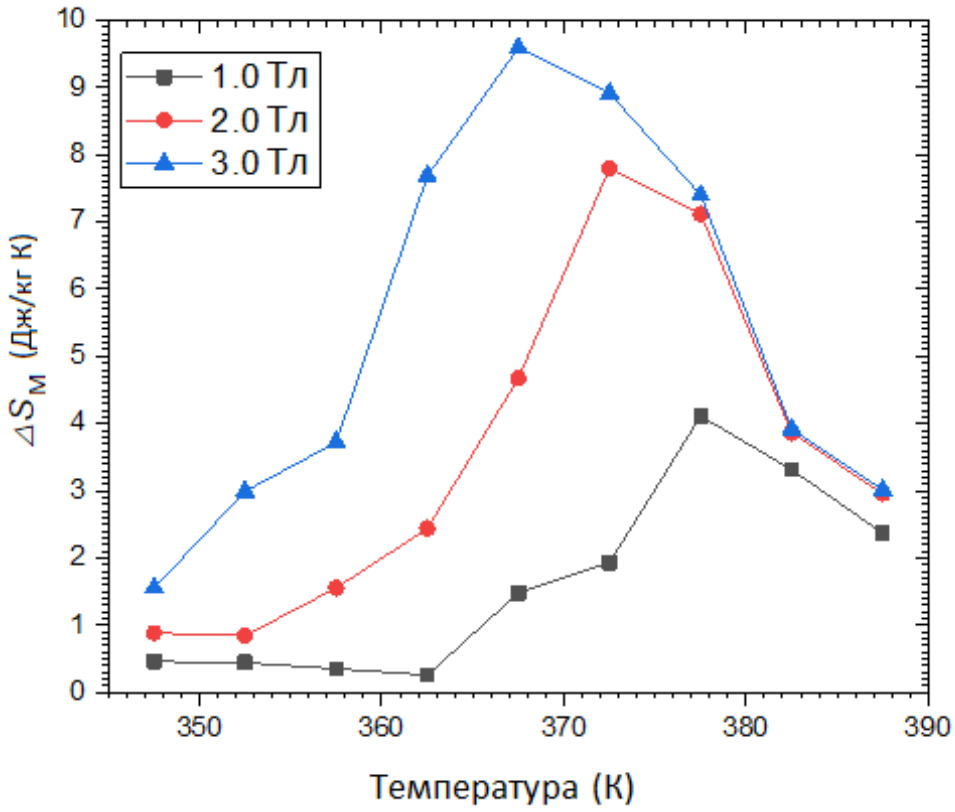


Рисунок 104. Температурная зависимость изменения магнитной части энтропии частиц сплава $Fe_{50}Rh_{50}$ при значениях внешнего магнитного поля 1, 2 и 3 Тл.

Температура, в которой наблюдается максимум ΔS_M, уменьшается при увеличении магнитного поля, что отражает наличие перехода первого рода АФМ-ФМ. Максимальное значение ΔS_M составляет 9.7; 7.8 и 4.0 Дж/кг К в полях 3; 2; 1 Тл, соответственно. В объемном сплаве $Fe_{50}Rh_{50}$ соответствующая величина составляет 16.37 Дж/ кг К (при температуре около 392 К в поле 2 Тл). Таким образом, изменение магнитной части энтропии

в микрочастицах сплава железо-родий составляет около половины аналогичной величины в объемном образце, что объясняется наличием значительной доли ФМ фазы ниже температуры перехода ФМ-АФМ (*Рисунок 101*). Она не вносит никакого вклада в магнитокалорический эффект при переходе. Аналогичное уменьшение МКЭ при уменьшении размера кристаллитов наблюдается также и в других магнитокалорических материалах $Gd_5Si_2Ge_2$ [654] и La–Fe–Si [655]. Относительная мощность охлаждения (RCP) составляет 211, 125 и 62 Дж/кг К в полях 3, 2 и 1 Тл, соответственно. Изменение магнитной части энтропии в микрочастицах $Fe_{50}Rh_{50}$ больше, чем в других магнитокалорических дисперсных образцах с фазовым переходом второго рода, и сравнимо с соответствующей величиной в материалах, испытывающих переход первого рода. Например, в соединении $La(Fe_{0.98}Mn_{0.02})_{11.7}Si_{1.3}H_y$ с фазовым переходом первого рода в поле 2 Тл при температуре 336 К изменение магнитной части энтропии составляет 16 Дж/кг К [656]. Значение RCP при этом составляет 160 Дж/кг К, что сравнимо с величиной в микрочастицах железо-родий.

Предварительные результаты анализа биологической токсичности частиц сплава железо-родий исследовались в лабораторных условиях с помощью стандартного MTT-теста [657], результаты которого представлены на *Рисунке 105*. Микрочастицы FeRh, синтезированные методом твердофазного восстановления, обеспечивают жизнеспособность клеток выше 80%.

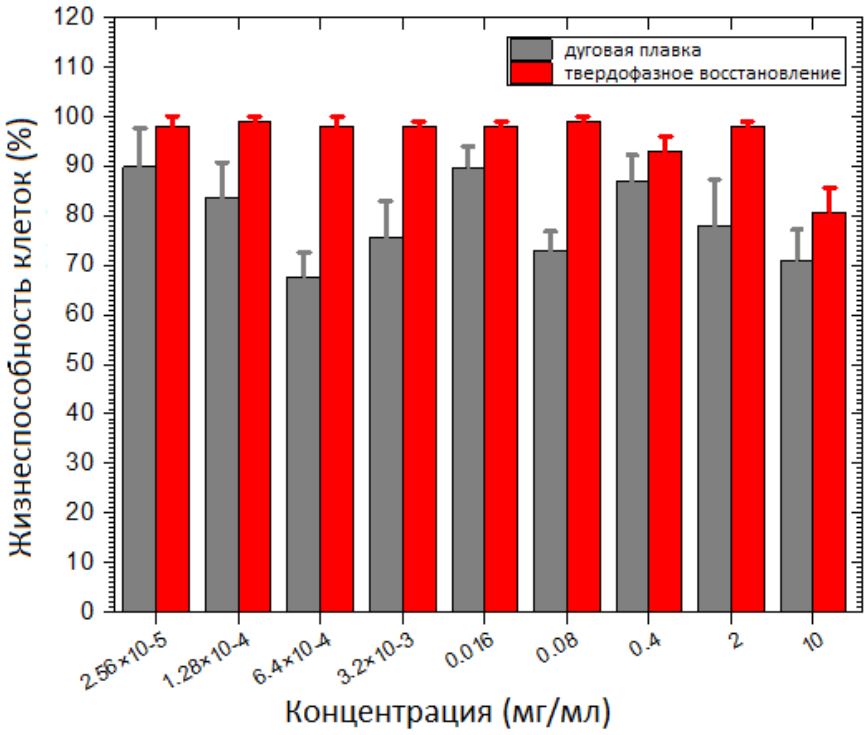


Рисунок 105. Жизнеспособность клеток с образцами FeRh, полученных методом дуговой плавки и твердофазным восстановлением, полученная в результате MTT-теста.

При этом, в имеющихся образцах как нано-, так и микрочастиц $Fe_{49}Rh_{51}$ нагрев в переменном магнитном поле не наблюдался (результаты не приводятся в связи с тривиальностью). В наночастицах при их синтезе невозможно обеспечить стабильное существование структуры типа CsCl, которая, как следует из главы 3 настоящей работы, и обеспечивает резкий фазовый переход и гигантский МКЭ в сплаве. В случае микрочастиц гистерезисный механизм не играет столь заметной роли в нагреве, поэтому высокая частота, доступная в экспериментальной установке (100 кГц), не может обеспечить необходимый терапевтический нагрев частиц сплава железо-родий, более того, модельный расчет показывает, что наибольший нагрев в частицах данного сплава достигается при частоте переменного магнитного поля 700 Гц. Дополнительно необходимо отметить, что SAR за счет МКЭ, который объективно существует в микрочастицах рассматриваемого сплава (*Рисунок 104*), также экспериментально не определяется в связи с тем, что в доступной установке отсутствует система отвода тепла (нагреватель-холодильник), которая необходимо должна быть во всех системах магнитного охлаждения, работающих за счет МКЭ. В эксперименте по нагреву микрочастиц железо-родий в переменном магнитном поле взаимодействие в цикле изменения магнитного поля происходит с одним и тем же окружением, поэтому вклад от собственно МКЭ за цикл в величину SAR нулевой.

Поэтому в настоящей главе для выбора оптимального с точки зрения максимального, воспроизводимого, терапевтически эффективного нагрева стехиометрического состава магнитных наночастиц были дополнительно изучены манганиты лантана-стронция (англ. общеупотребительная аббревиатура LSMO) и цинк-замещенные ферриты марганца.

Манганиты лантана-стронция (LSMO)

Данные соединения уже ранее изучались в качестве перспективных для использования в методе МЖГ [658–660]: их температура Кюри, намагниченность насыщения и эффективный магнитный момент удовлетворяют требованиям их практического применения. При этом считается, что температура Кюри, в общем случае, является основным параметром, ограничивающим избыточный нагрев частиц в методе МЖГ [661]. Однако важно отметить, что в данном случае существенную роль также играют суперпарамагнетизм наночастиц и, соответственно, их температура блокировки. Кроме того, в настоящей работе также изучается зависимость мощности нагрева от среднего размера магнитных наночастиц LSMO.

Для решения данной задачи было изготовлено четыре образца магнитных наночастиц состава $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, отожженных при разных температурах, чтобы получить частицы со средним диаметром в диапазоне от 26 нм до 106 нм. Наночастицы

LSMO были приготовлены методом Печини в процессе золь-гель. Детали приготовления образцов описаны в работе автора [A68]. Рентгеновские исследования были проведены при комнатной температуре ($20^o<2\theta<85^o$, геометрия Брэгга-Брентано [662,663]) на дифрактометре Bruker AXS D8 Advance (Cu-Kα (λ = 1.54056 Å), 40 кВ, 40 мА). Изображения наночастиц, их распределение по размеру, а также морфология были получены на просвечивающем электронном микроскопе JEOL 2100F-200KV at LABNANO. Магнитные свойства изучались с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7407 в полях до 1.6 Тл в диапазоне температур 100-500 K.

Нормализованные рентгеновские дифракционные спектры для всех изготовленных образцов, обработанные методом Ритвельда, представлены на *Рисунке 106*.

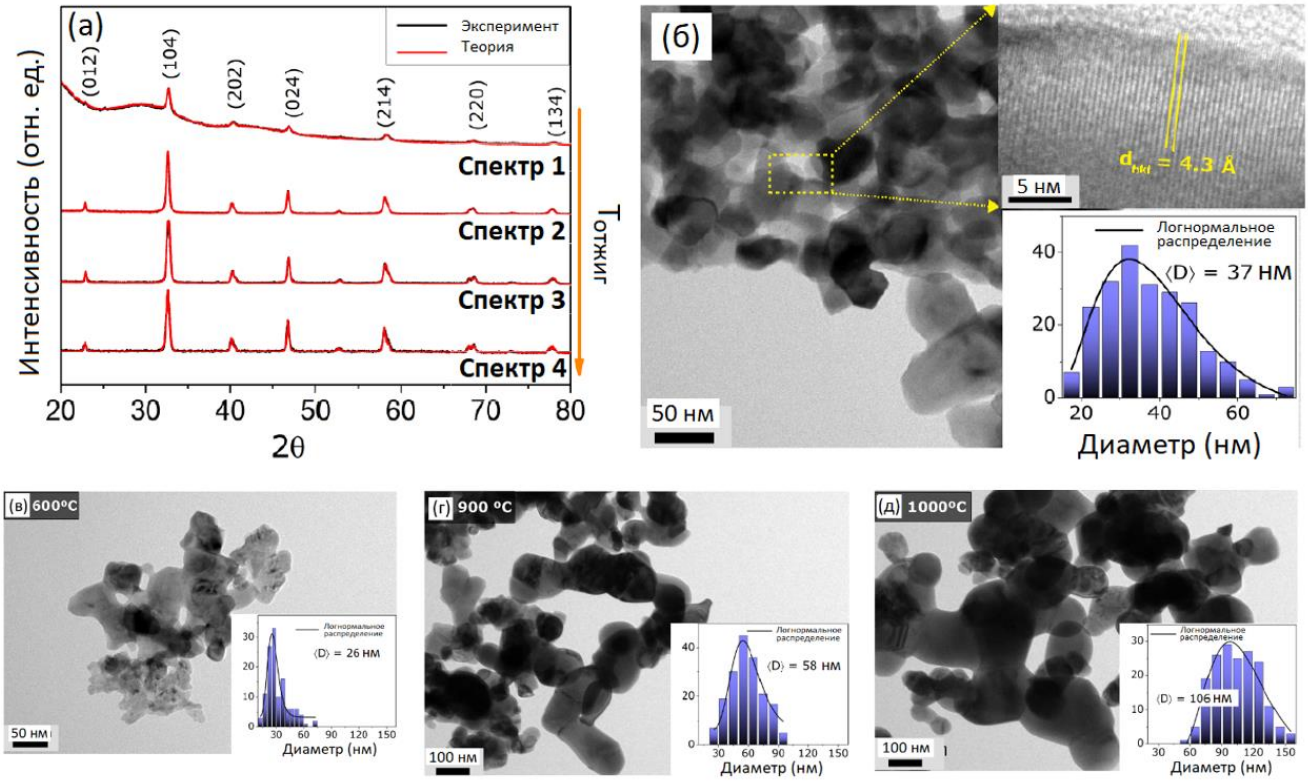


Рисунок 106. (а) Рентгеновские дифракционные спектры четырех типов образцов. В образце 1 отмечается подъем кривой, типичный для аморфной фракции. (б) Изображения просвечивающей электронной микроскопии образца 2 (37 нм). Кривая логнормального распределения наночастиц по диаметру изображена сплошной линией. На вставке (б) показаны особенности тонкой кристаллической структуры. (в)-(д) Изображения просвечивающей электронной микроскопии образцов 1 (26 нм), 3 (58 нм) и 4 (106 нм).

Дифрактограммы подтверждают однофазный состав образца. Обработка производилась метом Ритвельда с помощью программы FullProf. Соединение имеет структуру перовскита при комнатной температуре и нормальном давлении (пространственная группа $R\bar{3}C$ в ромбоэдрической кристаллической решетке), что согласуется с предыдущими результатами [664]. Образец 1 демонстрирует явно выраженный диффузный максимум, свидетельствующий о наличии аморфной фракции [665]. При увеличении среднего диаметра наночастиц величина пиков монотонно уменьшается, также происходит смещение брэгговских углов в сторону более высоких значений, что указывает на уменьшение объема элементарных ячеек с ростом температуры отжига. Увеличение среднего размера кристаллитов по мере повышения температуры отжига соответствует заострению дифракционных пиков.

Для подтверждения результатов структурного анализа были получены изображения всех образцов при помощи просвечивающей электронной микроскопии (*Рисунок 106 (б)-(д)*). Полученные изображения подтверждают их подобную ромбоэдрической морфологию с высоким уровнем агломерации наноструктур, что ожидаемо, учитывая способ синтеза [666]. Такая морфология характерна для всех образцов, за исключением образца 1, в котором содержится 88 % аморфной фазы.

Форма распределения асимметрична и соответствует логнормальному распределению (*61*), что типично для суперпарамагнитных частиц [667], откуда среднее значение диаметра частиц $\langle d \rangle$ определяется параметрами математического ожидания $\mu = \ln d_0$ и дисперсии σ: $\langle d \rangle = d_0 \exp\left\{\frac{\sigma^2}{2}\right\}$. Соответственно, наиболее вероятное значение диаметра наночастиц и стандартного отклонения могут быть определены как: $d_m = d_0/exp\ \sigma$ и $\Delta = \sqrt{\exp\{\sigma^2\} - 1} \cdot < d >$. Используя формулу Шеррера [668,669], можно проверить, действительно ли одна наночастица соответствует монокристаллическому состоянию. Согласно этому уравнению размер кристаллита определяется как [670] $d_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\Theta}$, где k – безразмерная константа, близкая к 1, λ – длина волны рентгеновского излучения, Θ – угол дифракции наиболее интенсивного пика и $\beta = \sqrt{Utan^2\Theta + \mathrm{V}\tan\Theta + \mathrm{W}}$ означает полную ширину пика на его полувысоте (в данном случае U=0.1163, V= -0.5135 и W=0.3871).

Кристаллографические и морфологические параметры полученных наночастиц всех образцов представлены в *Таблице 18*. Полученные значения находятся в хорошем согласии с результатами предыдущих исследований [671].

Таблица 18. Кристаллографические и морфологические параметры полученных наночастиц: $T_{отжига}$; ⟨d⟩ и d_c – средний диаметр наночастиц, полученный из логнормального распределения и формулы Шеррера; a, b и c – параметры кристаллической решетки, V - объем элементарной ячейки.

Образец	**$T_{отжига}$ (°C)**	**< d >** (нм)	**d_c (нм)**	**a, b (Å)**	**c (Å)**	**V (Å^3)**
1 (88 % аморфной фазы)	600	26	24.0	5.4926	13.3597	349.04
2	800	37	32.7	5.4753	13.3441	348.97
3	900	58	30.3	5.45325	13.4611	346.67
4	1000	103	87.0	5.4510	13.4598	346.51

Средний размер кристаллита увеличивается по мере повышения температуры отжига, аналогично изменению среднего диаметра наночастиц, полученного в результате рентгеновского анализа. Наилучшее совпадение величин ⟨d⟩ и d_c наблюдается в образцах 1 и 2, что свидетельствует о монокристаллическом состоянии данных образцов. Образцы 3 и 4 являются поликристаллическими.

Температурные зависимости намагниченности рассматриваемых образцов представлены на *Рисунке 107*.

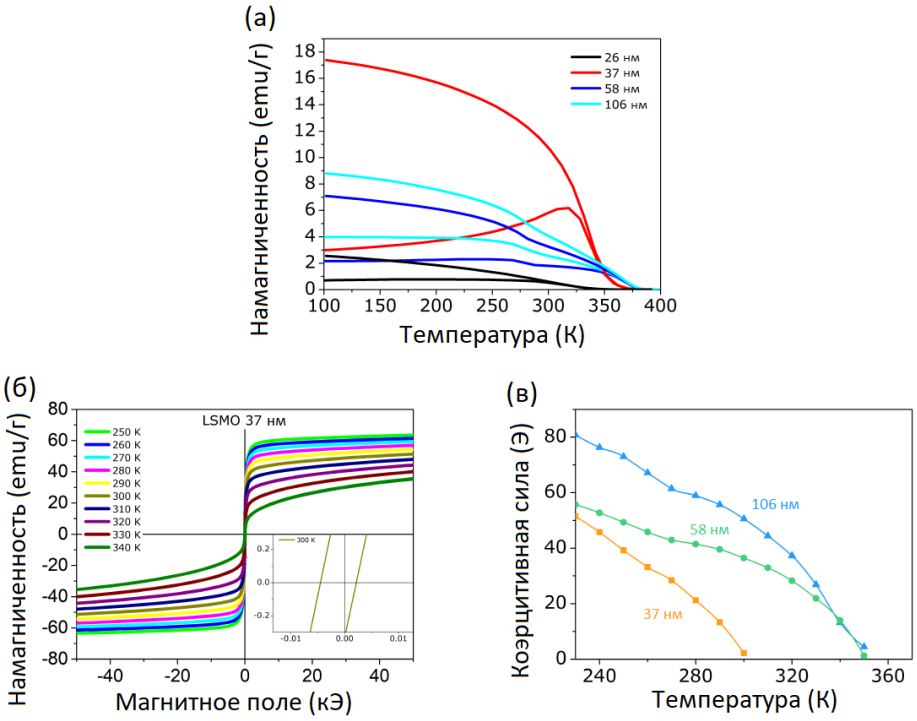


Рисунок 107. (а) Температурные зависимости намагниченности (ZFC и FC) образцов 1-4. (б) Полевая зависимость намагниченности при температуре ниже T_C для образца 2

(остальные не представлены из-за однотипности). Вставка: полевой гистерезис намагниченности при 300 К; (в) Зависимость коэрцитивной силы от температуры для всех образцов.

В зависимости от размера наночастиц наблюдается существенный температурный гистерезис, соответственно, температура блокировки должна быть определена для каждого образца. Для этой цели были измерены полевые кривые гистерезиса всех образцов ниже критической температуры (определена как положение максимума производной функции *M(T),* измеренной в режиме FC). В результате была получена зависимость коэрцитивной силы от температуры (*Рисунок 107(в)*): температура, при которой коэрцитивная сила равна 0, называется температурой блокировки [672,673]. В реальных образцах суперпарамагнитных частиц всегда наблюдается определенный разброс наночастиц по размеру (как было указано выше, дисперсия учитывается в логнормальном распределении), поэтому в силу разных значений барьера анизотропии KV для частиц разных размеров значения температуры блокировки T_B различны для каждой размерной фракции, и, в общем случае, в суперпарамагнитных частицах наблюдается довольно широкая область блокировки. Соответственно, существует несколько методов определения конкретного значения T_B по данным измерения намагниченности в режиме ZFC-FC полиразмерных образцов [674–678]. В настоящей работе используется подход, описанный выше [679]. При температуре Кюри в образцах происходит фазовый переход второго рода ферромагнетизм-парамагнетизм, что соответствует литературным данным [680].

Наличие небольшого гистерезиса (на вставке Рисунка 107б) позволяет говорить о гистерезисном механизме как об одной из причин нагрева в данном случае, несмотря на суперпарамагнетизм синтезированных частиц (из-за размера). По определению, суперпарамагнитные материалы не проявляют гистерезисных свойств, но в реальности незначительный гистерезис может наблюдаться из-за влияния больших частиц или агломератов наночастиц (более 100 нм) [681], а также его величина зависит от соотношения времени релаксации и скорости изменения магнитного поля. В случае изучаемых частиц (образец 2, диаметр 37 нм) остаточная намагниченность составляет M_R = 2.11 emu/г, что приемлемо для метода МЖГ.

Полученные результаты обобщаются в виде фазовой диаграммы температур блокировки и Кюри в зависимости от среднего диаметра наночастиц (*Рисунок 108*).

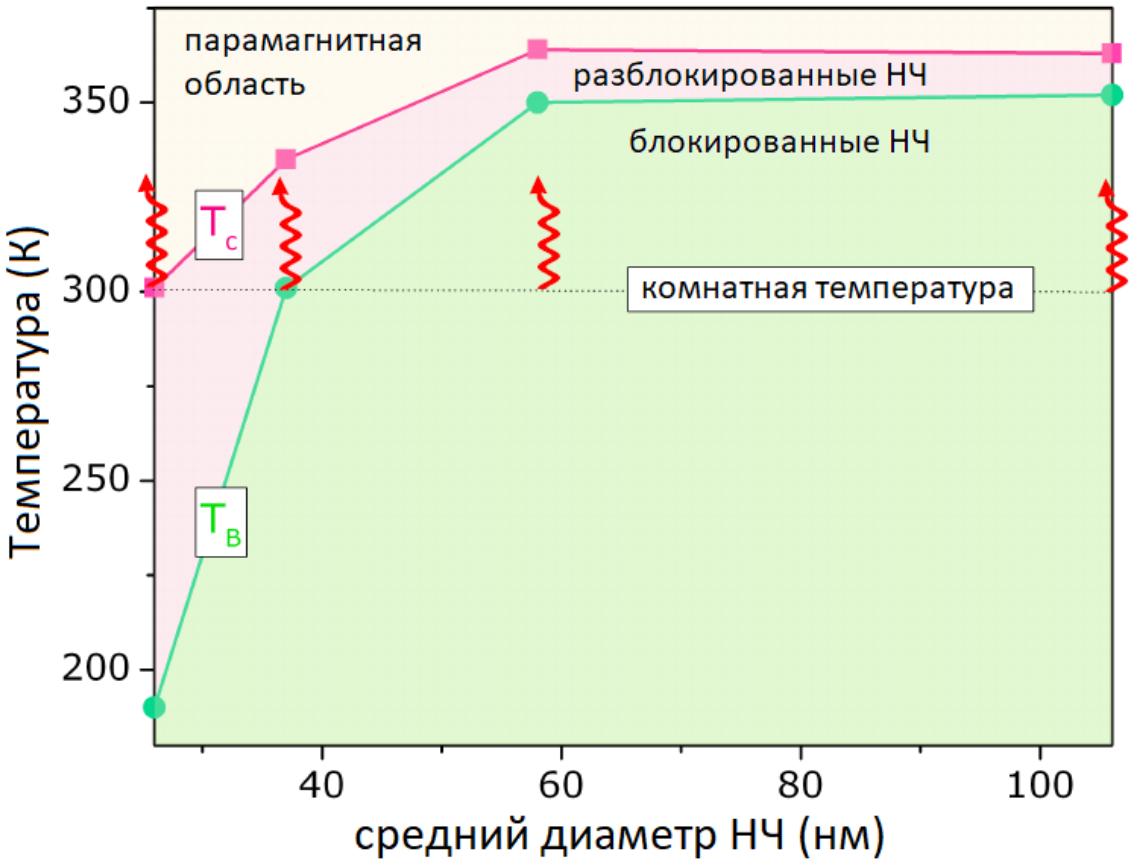


Рисунок 108. Фазовая диаграмма зависимости температур блокировки и Кюри от среднего диаметра наночастиц.

Обе характеристические температуры монотонно возрастают с увеличением среднего диаметра наночастиц. На фазовой диаграмме можно выделить три отдельных области:

$T < T_B$: магнитные моменты наночастиц блокируются из-за энергетического барьера магнитной анизотропии (ферромагнитное состояние, ближний магнитный порядок)

$T_B < T < T_C$: магнитные моменты разблокированы и могут свободно вращаться, (суперпарамагнитное состояние, дальний магнитный порядок, энергия магнитной анизотропии сопоставима с энергией теплового движения).

$T > T_C$: магнитное упорядочение отсутствует (парамагнитное состояние).

Комнатная температура является опорной, так как эксперименты по нагреву начинаются при данной температуре. При этом нагрев может происходить на различных участках фазовой диаграммы: в области наночастиц в заблокированном состоянии (большие частицы), парамагнитной области (малые НЧ) и в суперпарамагнитной области (промежуточный размер наночастиц в разблокированном состоянии).

Кривые нагрева и охлаждения образцов при нескольких значениях амплитуды переменного магнитного поля показаны на *Рисунке 109*.

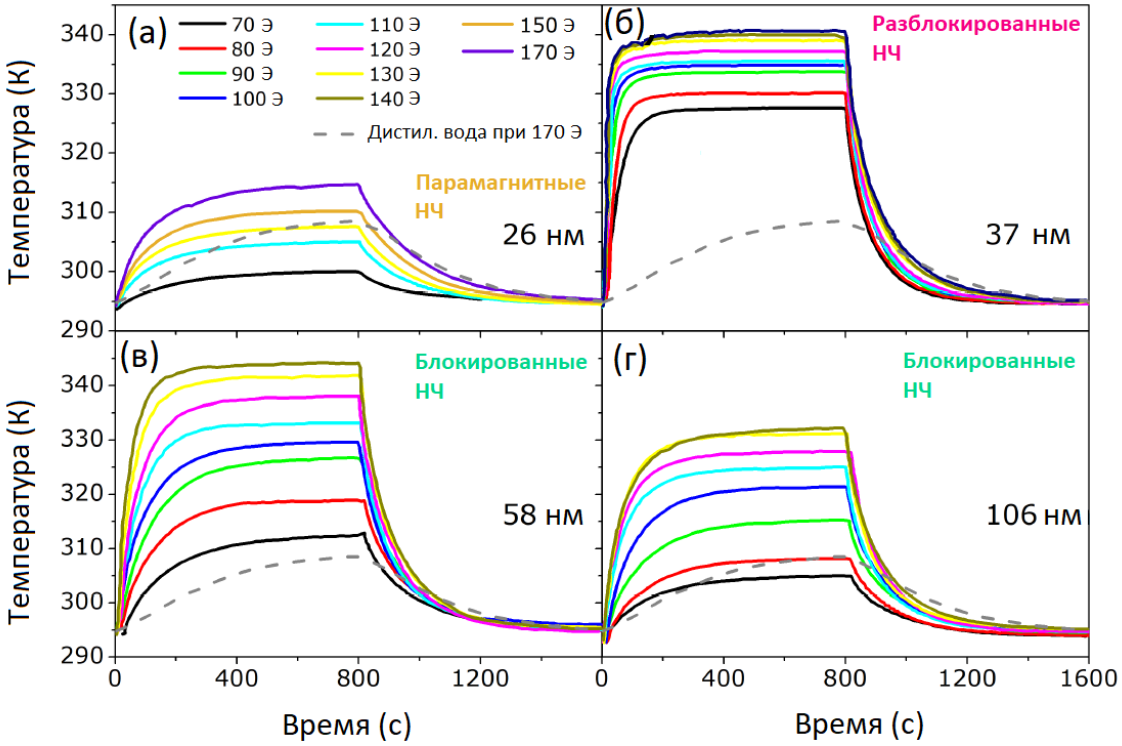


Рисунок 109. Кривые нагрева и охлаждения образцов 1-4 (сплошные цветные линии). Пунктирной линией отмечена кривая нагрева-охлаждения пробирки, содержащей 100 мг дистиллированной воды без наночастиц.

Образцы наночастиц большего размера, 58 нм и 106 нм, нагреваются от комнатной температуры в области магнитной блокировки. Не следует ожидать эффективного нагрева частиц диаметром 26 нм, поскольку их нагрев происходит в парамагнитной области. Наиболее эффективным образцом с точки зрения нагрева является образец со средним диаметром частицы 37 нм, поскольку он нагревается от комнатной температуры в разблокированной области, что подтверждается экспериментально. Нагрев в образце 2 достигает максимальной температуры (наблюдается насыщение нагрева), начиная с амплитуды переменного поля 160 Э. При этом в поле 200 Э нагрев наблюдается до 333 К, дальнейшее увеличение поля не может увеличить максимальную температуру нагрева (результаты в настоящей работе не представлены). Этот эффект объясняется релаксацией магнитной системы по типу Нееля и/или Броуна ниже температуры блокировки ~335 К и ее отсутствием выше данной температуры. Этот факт может также дополнительно использоваться для косвенного определения температуры блокировки ансамбля суперпарамагнитных частиц: точка перегиба производной функции нагрева от времени. С другой стороны, начальная скорость нагрева (пропорциональна начальному наклону кривой нагрева) увеличивается с ростом магнитного поля по амплитуде.

В результате анализа удельной мощности нагрева SAR частиц с диаметром 37 нм (образец 2) в зависимости от амплитуды переменного магнитного поля (*Рисунок 97*) для этих частиц было установлено отклонение от теоретической квадратичной зависимости: SAR описывается в данном случае степенным законом с показателем a=2.3. Известно, что зависимость SAR от амплитуды для суперпарамагнитных частиц (релаксационный механизм нагрева преобладает над гистерезисным) имеет квадратичный характер [22,87,88]. Соответственно, механизм нагрева в данном случае не ограничивается только релаксационным [2], но и гистерезисный вклад также должен быть учтен ниже температуры блокировки T_B~335 K.

Данное обстоятельство подтверждается в результате анализа полевой зависимости SAR (в логарифмическом масштабе) для всех образцов (*Рисунок 110*).

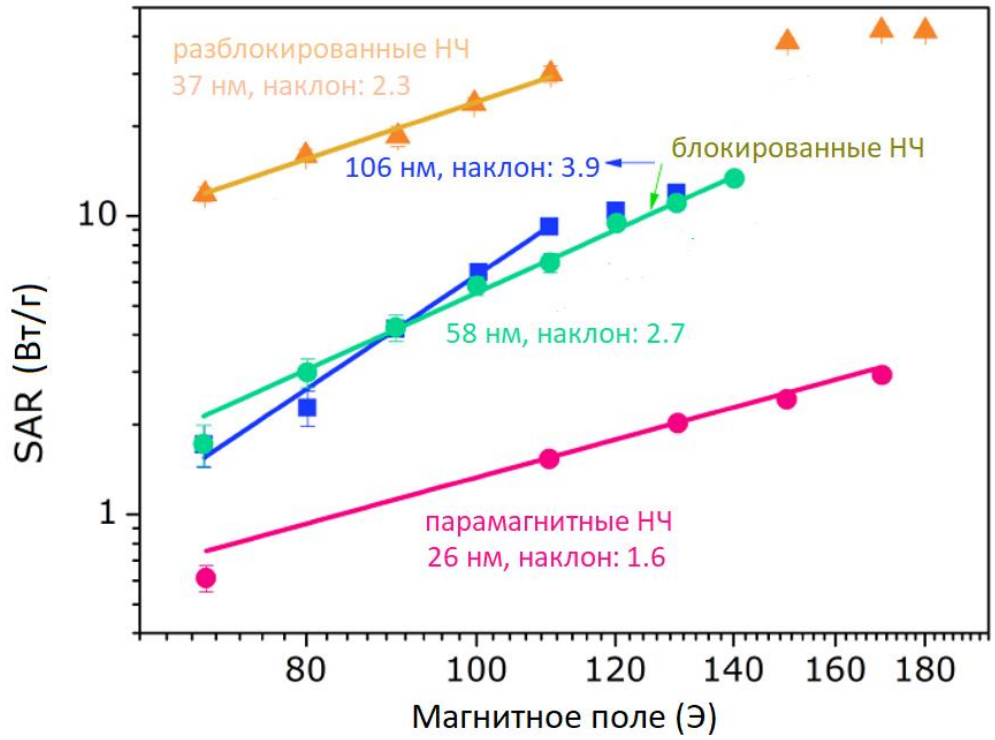


Рисунок 110. Экспериментальные логарифмические зависимости SAR от магнитного поля, сплошные линии соответствуют теоретической модели (59).

В результате анализа были определены коэффициенты наклона логарифмической зависимости SAR от экспоненты магнитного поля и время релаксации τ согласно (*59*). Для образца 2 (диаметр 37 нм) τ = 0.9 мкс. Более мелкие наночастицы (образец 1) нагревались в парамагнитной области, соответственно, время релаксации для наночастиц диаметром 26 нм $\tau << 1$ мкс, и соотношение $\frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2}$ в формуле (*59*) стремится к нулю, минимизируя выделение тепла. Зависимость SAR от магнитного поля в данном случае является

степенной (коэффициент наклона 1.6). Большие наночастицы со средним диаметром 58 нм и 106 нм нагреваются в области магнитной блокировки ($T<T_B$), и, следовательно, им необходимо большее время релаксации по сравнению с оптимальным случаем (37 нм). Таким образом, для данного случая $\tau >> 1$ мкс, а соотношение $\frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2}$ стремится к единице. Поэтому, из-за влияния множителя $\frac{1}{2\pi\tau}$ в формуле (59) у более крупных наночастиц значения SAR меньше по сравнению с частицами среднего диаметра. Согласно рассматриваемой модели при нагреве больших наночастиц доминирует механизм Броуновской релаксации, при этом учитывается и нагрев за счет гистерезиса. Значения коэффициента наклона составляют 2.7 и 3.9 для наночастиц диаметром 58 нм и 106 нм, соответственно, подтверждают наличие в данных образцах дополнительного к релаксации Броуна механизм нагрева за счет гистерезиса, причем он в данном случае вносит больший вклад в общий нагрев по сравнению с образцом 2.

Нагрев частиц образца 2 (диаметр 37 нм) прекращается вблизи температуры блокировки. Этим объясняется тем фактом, что начальная скорость нагрева увеличивается с ростом магнитного поля по амплитуде и не сопровождается увеличением конечного нагрева (ΔT). В литературе не встречается единого мнения о точно определенном характере зависимости нагрева и охлаждения ансамбля магнитных наночастиц от времени. Разумно предположить наличие экспоненциальной зависимости согласно закону Ньютона-Рихмана [684,685]:

$$T(t)=T_0+\Delta T\cdot(1-\exp(-t/\tau_R)) \quad (64)$$

где T_0 – начальная температура в эксперименте, τ_R - константа релаксации, которая зависит от теплоемкости, свойств поверхности частицы и коэффициента теплопередачи между частицами и окружающей средой (внутреннее свойство магнитных наночастиц, не зависит от внешнего магнитного поля).

В слабых магнитных полях (менее 110 Э) соотношение *(64)* хорошо описывает процессы охлаждения и нагрева: рассеиваемая мощность пропорциональна квадрату магнитного поля, поэтому влияние слабых магнитных полей незначительно. Однако по мере приближения температуры нагрева (той температуры, до которой нагрелись наночастицы при данном значении амплитуды переменного поля) к температуре блокировки модель с константой τ_R уже не может адекватно описать процесс нагрева: аппроксимация с использованием соотношения *(64)* дает значение характеристического времени нагрева (соответствует τ_R), которое уменьшается с ростом амплитуды. Данное

обстоятельство становится очевидным, если сравнить кривые при 75 Э и 200 Э (*Рисунок 111*).

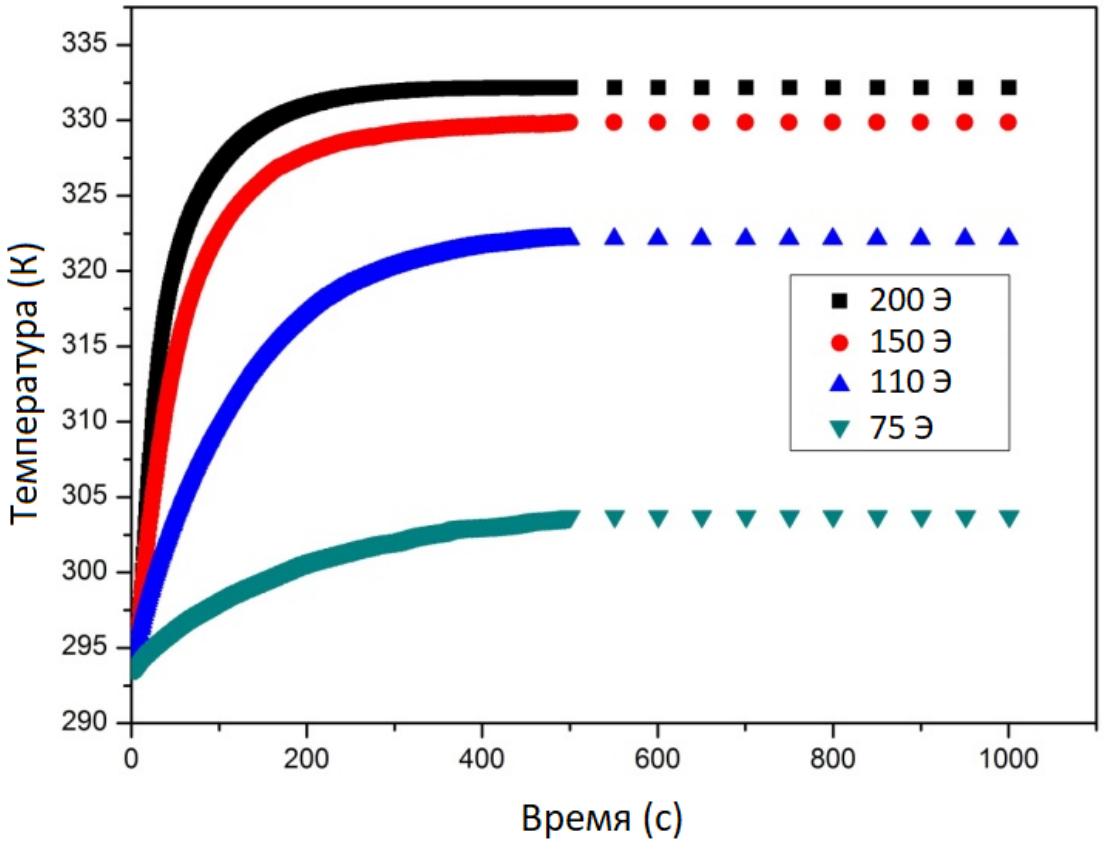


Рисунок 111. Разница между временами выхода на насыщение нагрева частиц LSMO при различных значениях амплитуды переменного магнитного поля.

В ходе нагрева (*Рисунок 109*) на время релаксации (с учетом магнитного поля) влияют процессы неелевской и броуновской релаксации, поэтому соотношение (64) адекватно не описывает динамику нагрева. При этом, характерное время охлаждения (соответствует τ_R в нулевом поле) практически не зависит от величины поля (~150 сек для всех кривых, определяется как время, за которое температура уменьшается в 2 раза, *Рисунок 109*), что согласуется с поведением термодинамического времени релаксации τ_R (в отсутствие магнитного поля). Для учета перечисленных особенностей может рассматриваться полиномиальная модель аппроксимации, которая учитывает тепловые потери в образце, но данный вопрос является в настоящее время предметом дискуссии [686,687].

Соответствующие параметры нагрева ансамбля суперпарамагнитных частиц LSMO диаметром 37 нм представлены в *Таблице 19*. Время нагрева – это время с момента включения и до момента выключения переменного магнитного поля. Время охлаждения –

время достижения комнатной температуры. Время охлаждения подчиняется экспоненциальному закону (*Рисунок 108*).

Таблица 19. Параметры нагрева наночастиц LSMO диаметром 37 нм, полученные в результате аппроксимации зависимостей на *Рисунке 111*.

Амплитуда (Э)	$\tau_{нагрев}$**(С)**	$\tau_{охлажд}$**(С)**	**ΔT (K)**	$\frac{dT}{dt}\left(\frac{K}{с}\right)$	**SAR**$\left(\frac{Вт}{г}\right)$
75	150	149	14	0.08	2.0
110	120	146	31	0.22	5.6
150	58	152	39	0.43	10.9
200	39	160	42	0.91	23.0

В случае рассматриваемого состава $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, несмотря на приемлемые параметры нагрева, температура блокировки (около 335 К) находится, тем не менее, выше терапевтического диапазона +42-44 ^{o}C, то есть в конкретном случае не может быть естественным фактором, ограничивающим нагрев, и поэтому в настоящей главе был также изучен второй перспективный состав для метода МЖГ, а именно цинк-марганцевые ферриты $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4, x = 0.2 \div 0.9$.

Цинк-марганцевые ферриты

Цинк-марганцевые ферриты относятся к семейству магнитномягких ферритов $MeFe_2O_4$ (Me=Mn, Zn, Co, Ni) [683,688–691], соответственно, данный материал обладает низкой коэрцитивной силой, высокими значениями намагниченности насыщения и диэлектрической восприимчивости, а также сравнительно низкой температурой Кюри [692]. При температуре Кюри материал испытывает фазовый переход второго рода ферромагнетизм-парамагнетизм, таким образом температура перехода в данном случае является естественным ограничением дальнейшего нагрева частиц из данного материала в переменном поле [693].

В настоящей работе оригинальным гидротермальным методом по формуле $2FeCl_3 \cdot 6H_2O + xZnCl_2 \cdot 4H_2O + (1\text{-}x)MnCl_2 \cdot 4H_2O = Mn_{1\text{-}x}Zn_xFe_2O_4 + 8HCl + 12H_2O$ были синтезированы наночастицы феррита марганца составов $Zn_xMn_{1\text{-}x}Fe_2O_4$ (x=0.1-0.2), с частичным замещением марганца цинком. Морфология наночастиц была изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 TESCAN. Структура и микроструктура порошков изучались на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ и разрешении 0.14 нм. Средний гидродинамический диаметр был определен методом динамического рассеяния света

(фотонной корреляционной спектроскопии, DLS) с использованием Photocore-Z. Фотокорелляционная спектроскопия представляет собой способ определения размера частиц в растворе с помощью коэффициента диффузии. Гидродинамический диаметр (радиус) наночастицы был рассчитан с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна, связывающего коэффициент диффузии и вязкость жидкости с размером частиц. Кристаллические фазы были определены в результате рентгеновских исследований на дифрактометре Rigaku SmartLab3 в режиме отражения, Cu-Kα (1.54 Å) с монохроматором, шаг сканирования 0.05° (2θ). Нагрев в переменном магнитном поле измерялся на экспериментальной установке, описанной выше.

Средний гидродинамический диаметр агломератов наночастиц (с учетом гидратированной оболочки из молекул растворителя) в растворе составляет ~70 нм, распределение наночастиц по размеру узкое, с малой дисперсией (*Рисунок 112(е)*).

Как видно из *Рисунка 112(а),(б)* нанокристаллиты довольно однородны по размеру (около 20 нм) с узким распределением. Частицы имеют преимущественно сферическую форму и высокую степень кристалличности. Распределение частиц по размеру, полученное с помощью просвечивающей микроскопии, по сравнению с DLS, показывает меньший размер частиц, что вероятно является следствием влияния агломератов более мелких нанокристаллов, присутствующих в растворе после разрушения их ультразвуком. Результаты, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, находятся в хорошем согласии с данными динамического рассеяния света (*Рисунок 112(в),(г)*): средний размер агломератов наночастиц составляет около 100 нм для обоих составов. Результаты рентгеновской дифракции (*Рисунок 112(е)*) подтверждают формирование структуры шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) в приготовленных образцах. Наиболее важным обстоятельством является отсутствие примесных фаз, что может повлиять на величину температуры Кюри и/или стабильность золя (при наличии примесей дисперсия наночастиц неустойчива, и частицы выпадают в осадок). Размеры нанокристаллитов были рассчитаны по формуле Шеррера: 9.5 нм для состава x=0.1 и 9.7 нм для x=0.2, находятся в хорошем согласии с данными микроскопии. Таким образом, изменение стехиометрического состава не оказывают влияния на размер кристаллитов.

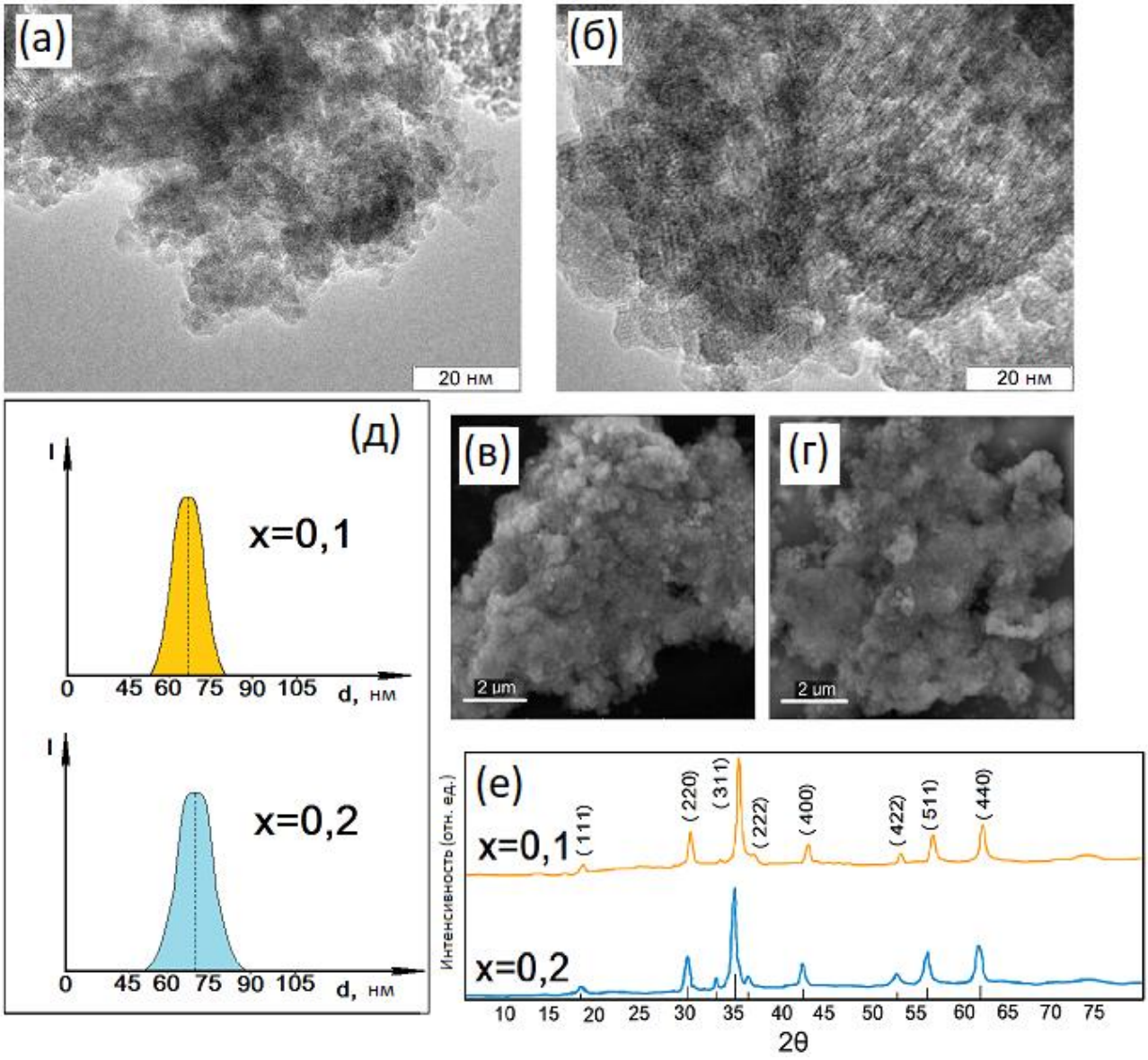


Рисунок 112. Изображения образцов, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии (а) x=0.1; (б) x=0.2. Изображения образцов, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии: (в) x=0.1; (г) x=0.2. Распределение наночастиц по размеру (д) и дифрактограмма для обоих составов (е).

На *Рисунке 113* представлены кривые нагрева и охлаждения наночастиц в поле H=100 Э (RMS) при разных значениях частоты.

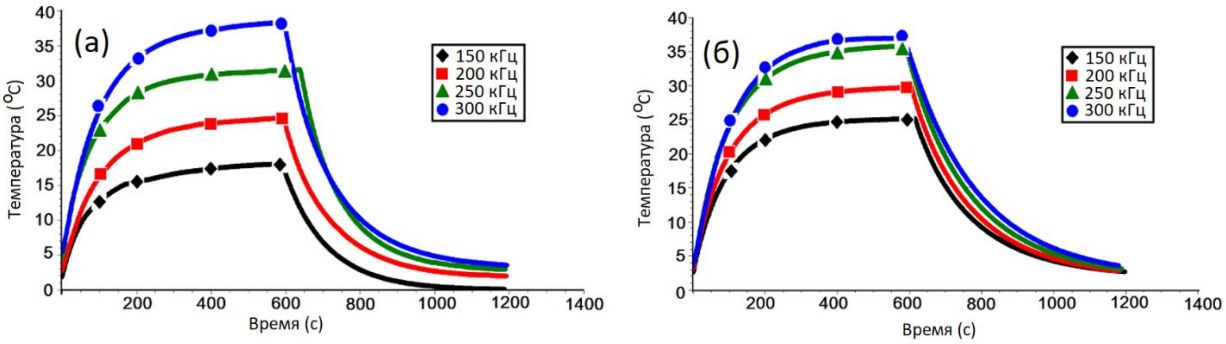


Рисунок 113. Временные зависимости нагрева и охлаждения наночастиц $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ в переменном магнитном поле различной частоты: (а) x=0.1; (б) x=0.2

Температура прекращает увеличиваться через 10 мин после приложения переменного внешнего поля. При этом, величина температуры насыщения пропорциональна частоте переменного поля, что говорит о том, что температура Кюри еще не достигнута, и прекращение нагрева может быть объяснено установлением равновесия между тепловыделением и диссипацией. С учетом размера частиц менее 70 нм, переменное поле в данном случае не может быть причиной возникновения значительных вихревых токов, поэтому их влияние не учитывается [694]. В образце с x=0.2 температура насыщения нагрева продолжает расти вплоть до значения частоты 250 кГц. Дальнейшее увеличение частоты не приводит к значительному росту температуры. В данном случае можно предположить, что в данном составе уже достигнута температура Кюри, хотя механизм нагрева за счет релаксации Броуна по-прежнему вносит небольшой вклад в увеличение температуры. Неелевский механизм релаксации практически не учитывается для частиц размером более 5 нм. Частицы большего размера, как правило, нагреваются за счет релаксации Броуна, при частотах, значительно меньших требуемых для начала релаксации Нееля (>1 МГц) [695].

Выбранные составы показали достаточный нагрев в ходе предварительных испытаний (не показаны), и их температура Кюри находится в терапевтически необходимом диапазоне $+40 \div 46°C$. Поэтому далее в настоящей работе были синтезированы все образцы серии $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, x = 0÷0.9, для них также были измерены структурные, магнитные и магнитотепловые свойства. Кроме того, для применения в методе МЖГ магнитные наночастицы были помещены в защитную оболочку, состоящую из биосовместимого полимерного материала, позволяющего повышать их биосовместимость. В настоящей работе был выбран биосовместимый полимерный материал – поливинилдифторид (ПВДФ). Исходный способ послойного нанесения указанного покрытия на наночастицы основан на электростатическом притяжении

противоположно заряженных слоев, которые наносят последовательно. На первой стадии поверхность поливинилдифторида покрывается слоем положительно заряженного полиэлектролитного геля (полиаллиламина гидрохлорида), затем промывается дистиллированной водой. Далее отрицательно заряженные наночастицы осаждаются на поверхность с последующим промыванием в дистиллированной воде (несколько описанных циклов).

На *Рисунке 114* показаны результаты измерения намагниченности для частиц $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ с различным содержанием Zn.

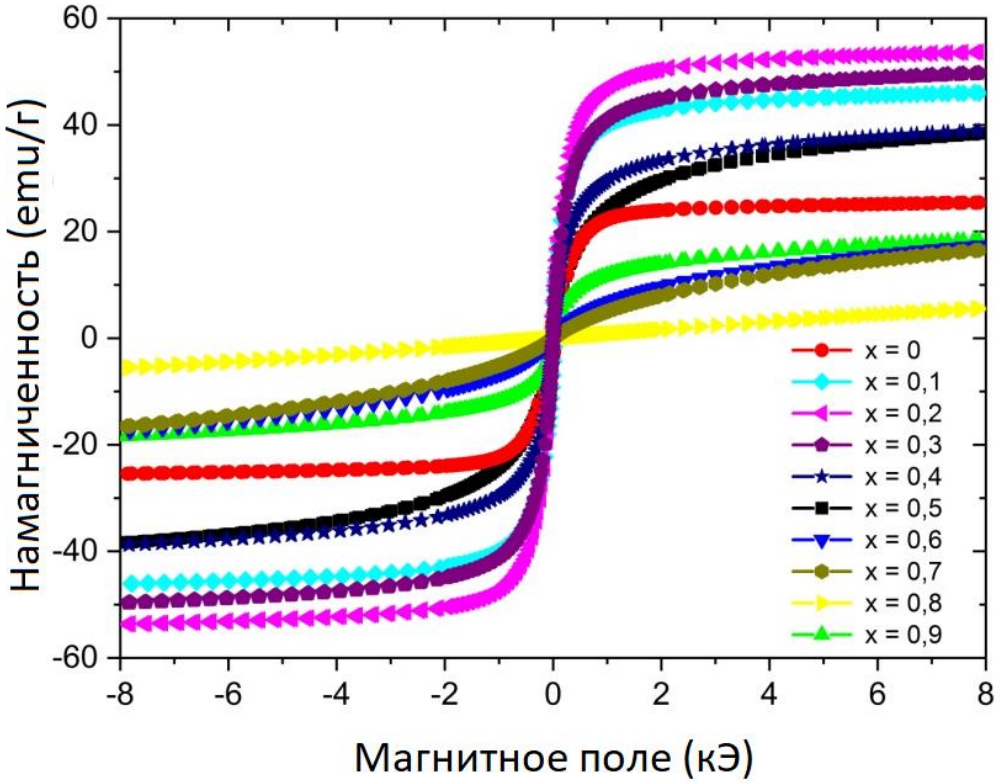


Рисунок 114. Полевые зависимости намагниченности наночастиц $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ при комнатной температуре.

Было обнаружено, что намагничивание является максимальным для образца с 20 % Zn-замещением и затем снижается с повышением концентрации Zn. Степень Zn-замещения также влияет на значение коэрцитивной силы: она снижается с повышением степени Zn-замещения, что связано с тем, что феррит цинка является парамагнетиком в наноразмерном состоянии. Средний размер частиц составляет менее 40 нм, температура Кюри составляет от 39 до 550 ºC, среднее значение коэрцитивной силы составляет от 5 до 250 Э.

Эффективность нагрева оценивалась с помощью измерения зависимости температуры нагрева от времени для различных концентраций Zn (*Рисунок 115*).

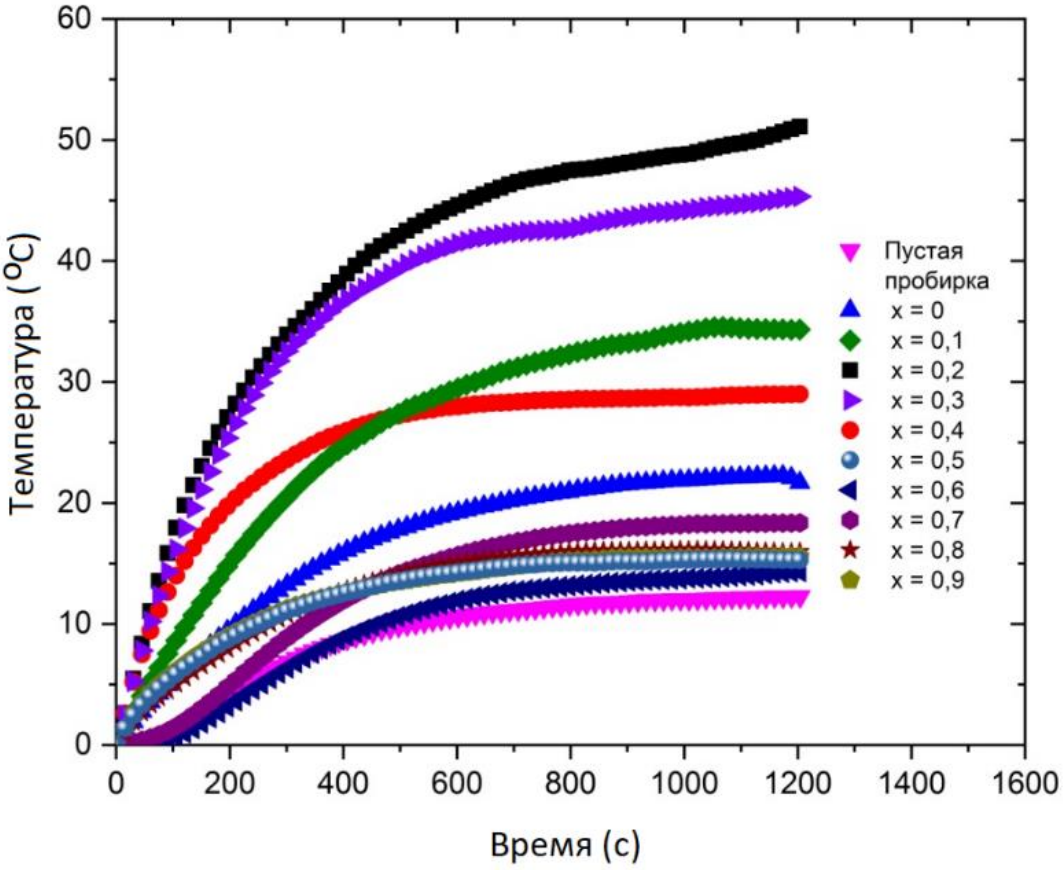


Рисунок 115. Зависимость температуры нагрева в магнитных наночастицах $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ *при различных концентрациях цинка.*

Максимальное изменение температуры, превышающее 50 ºC, наблюдается для частиц с 20 % Zn-замещением, тогда как для образцов с более высоким или более низким содержанием Zn наблюдается средний нагрев. Образец с 20 % Zn нагревается лучше по сравнению с другими благодаря его максимальной коэрцитивности и магнитному насыщению.

На *Рисунке 116* показана эффективность нагрева частиц состава $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ для различных значений амплитуды переменного поля при частоте f=100 кГц.

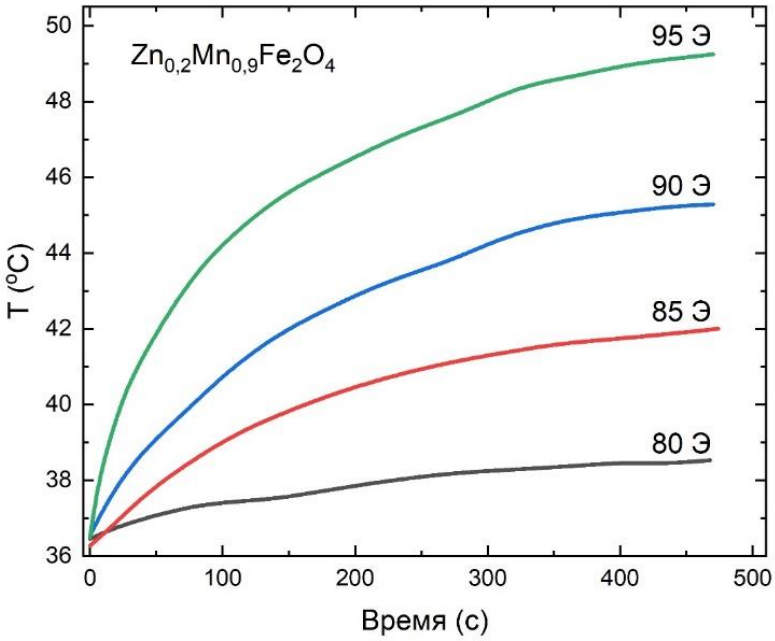
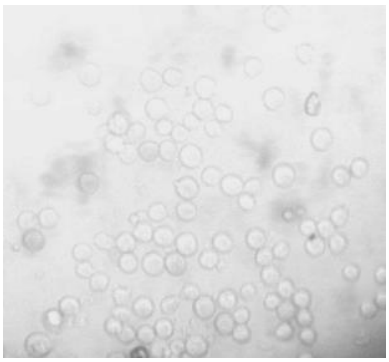


Рисунок 116. Зависимость температуры магнитных наночастиц $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ *от времени в различных магнитных полях.*

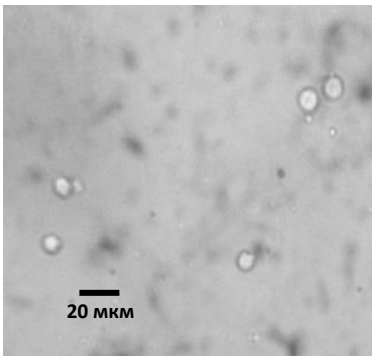
Наблюдается монотонный рост температуры нагрева с увеличением магнитного поля.

В настоящей работе эффективность рассматриваемого состава была проверена на клеточных культурах *in vitro*. Клетки линии K562 (опухолевые миелоциты, образующие особый вид миелоидного лейкоза) культивировали в среде RPMI-1640 с добавлением 5% эмбриональной бычьей сыворотки, 2 мМ *L*-глутамина, пенициллина в концентрации 100 Ед/мл и стрептомицина в концентрации 100 мкг/мл при температуре 37 ºС в присутствии 5% CO_2. Клетки ($2x10^5$ в 1 мл указанного раствора) инкубировали в 100 мкл солевого раствора при 43 ºС в присутствии Zn-замещенных магнитных наночастиц на основе феррита марганца $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ (10 мг) под воздействием переменного магнитного поля (100 Э) в течение 60 мин. Контрольные клетки (в такой же плотности) инкубировали при 37 ºС, 5% CO_2 в увлажненной атмосфере в течение 60 мин. Контрольные клетки включали: интактные клетки (не подверженные воздействию наночастиц и магнитного поля); клетки, которые инкубировали в присутствии Zn-замещенных магнитных наночастиц на основе феррита марганца (10 мг) (без воздействия магнитного поля); клетки, подвергаемые воздействию переменного поля с напряженностью 100 Э (без наночастиц). Как нагреваемые, так и контрольные образцы ресуспендировали в 3 мл свежей среды и

дополнительно инкубировали при 37 ºС, 5% CO_2 в течение дополнительных 24 часов. Контрольные клетки росли в логарифмической прогрессии и оставались жизнеспособными без морфологических признаков цитотоксичности, выявляемых при указанных выше условиях (*Рисунок 117(а)*, 250х увеличение). Напротив, выявлялось тяжелое повреждение клеток, подверженных опосредованной МЖГ (*Рисунок 117(б)*). Количество клеток было значительно меньше; все клетки выглядели сжатыми, а их контуры - неровными. Наблюдалось большое количество разрушенных клеток.



а) Клетки опухолевых миелоцитов (миелоидного лейкоза) в присутствии наночастиц при +37 °С



б) Клетки опухолевых миелоцитов (миелоидного лейкоза) в присутствии наночастиц при +43 °С

Рисунок 117. Результаты применения метода МЖГ к раковым клеткам с использованием наночастиц $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$

Результаты проведенных испытаний *in vitro* демонстрируют эффективность применения $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ в методе магнитожидкостной гипертермии.

Адресная доставка лекарственных средств с поверхности имплантатов: проблема

Имплантаты – медицинские устройства, изготовляемые с целью замены утраченных биологических функций, поддержки поврежденных тканей и расширения возможностей существующих органов. Поверхность имплантатов, контактирующая с биологическими тканями, должна состоять из биомедицинского материала с целью лучшей приживаемости в тканях. Некоторые имплантаты обладают биологической активностью, например, подкожные дозаторы лекарств в виде имплантируемых пилюль или стентов с лекарственными покрытиями. Современное развитие технологий имплантации привело к существенному прогрессу в медицине, и количество хирургических операций с использованием имплантатов постоянно растет. Имплантаты с магнитными элементами также начинают играть все большую роль в медицине [73]. Примерами таких магнитных

имплантатов служат концентраторы магнитного поля для адресной доставки лекарства с помощью вводимых внутривенно магнитных наночастиц, многофункциональные ушные имплантаты на постоянных магнитах и др. [696–699]. Другие примеры включают биодеградируемые устройства с функциональностью многоразовых дозаторов [700]. Устройство состоит из биодеградируемого полимерного микрочипа с микроконтейнерами, заполненными различными лекарствами. Также используют элементы Пельтье с термочувствительной мембраной, регулируемо выпускающей лекарство в водной среде [701]. С помощью такого устройства был реализован пульсирующий режим выпуска лекарства под действием импульсов электрического тока. Однако имплантирование чипов, размеры которых составляют около сантиметра, ограничивает возможные сферы применения таких систем.

Различные виды эндопротезирования, такие как операции на сосудах, пищеводе, желче- и мочевыводящих протоках с использованием стентов, а также суставное протезирование (замена суставов), сопряжены с рисками инфекционных осложнений (случающихся в 1–2% случаев), травм, вызванных имплантатами, а также рестеноза внутри стентов (повторная закупорка сосудов, имеющая место в значительном числе случаев (около 30%) в течение шести-девяти месяцев после установки стента). Соответственно, необходима адресная доставка биоактивных веществ (антибиотики, антипролиферативные агенты). В некоторых случаях оптимальный терапевтический эффект достигается путем периодического изменения концентрации биоактивных веществ в тканях (пульсирующий режим). Применяемые в настоящее время методы внутривенного введения лекарственных веществ требуют намного больших доз, чем при локальном воздействии. Таким образом, необходима разработка имплантируемых устройств с улучшенными свойствами, способных селективно воздействовать на пораженные ткани и безопасно для окружающих здоровых тканей освобождать лекарство в нужном месте контролируемым образом.

Адресная доставка лекарств с помощью наночастиц является самой быстро развивающейся областью приложений нанотехнологий в медицине. Наиболее распространенным подходом к решению проблемы управляемого сброса лекарств является использование умных полимеров с наночастицами, разогреваемыми внешним воздействием, таким, например, как излучение ближнего инфракрасного диапазона, вызывающее в наночастицах покрытия плазмонный резонанс [702]. Однако биологические ткани не вполне прозрачны даже для излучений инфракрасного и СВЧ диапазонов, поэтому оптимальным способом внешнего управления состоянием покрытия имплантатов

представляется воздействие низкочастотного или даже постоянного магнитного поля, которое не вызывает побочных эффектов, и, в отличие от постоянного электрического поля, инфракрасного и СВЧ излучений, свободно проникает сквозь биологические ткани без ослабления [703–706]. Магнитное поле непосредственно на полимер не воздействует, поэтому прибегают к опосредованному воздействию: путем нагрева полимера, содержащего магнитные наночастицы в переменном магнитном поле [707], также можно с помощью магнитного поля индуцировать электрическое воздействие, за счет магнитоэлектрического эффекта [708–710].

Примером использования термополимеров могут служить устройства на основе поли-N-изопропил-акриламида (pNIPAm): имплантируемый элемент Пельтье с пленкой, содержащей лекарство [701], а также создание композитной мембраны [707], с порами из наногеля на основе pNIPAm, проницаемость которых зависела от температуры мембраны, что использовалось для управляемого выпуска лекарства. Необходимо отметить, что для нагрева используется либо термоэлектрический эффект [701], либо выделение тепла при перемагничивании наночастиц [707]. В серии работ были созданы и испытаны *in vitro* наночастицы диаметром 30 нм с ядром из ферромагнетика $CoFe_2O_4$, сегнетоэлектрической оболочкой из титаната бария $BaTiO_3$ для доставки лекарств в клетки пораженные ВИЧ [709] и раком [708], а также проведено компьютерное моделирование стимуляции с помощью этих частиц нейронной активности пациентов с болезнью Паркинсона [710].

В настоящей работе автором были разработаны и описаны методы нанесения на имплантаты функциональных покрытий, обеспечивающих контролируемое магнитным полем освобождение биоактивных веществ в целях лучшей приживаемости имплантатов, предотвращения воспалительных процессов, а также рестеноза внутри стента.

Общий механизм контролируемого освобождения биоактивных веществ с покрытия представлен на *Рисунке 118*.

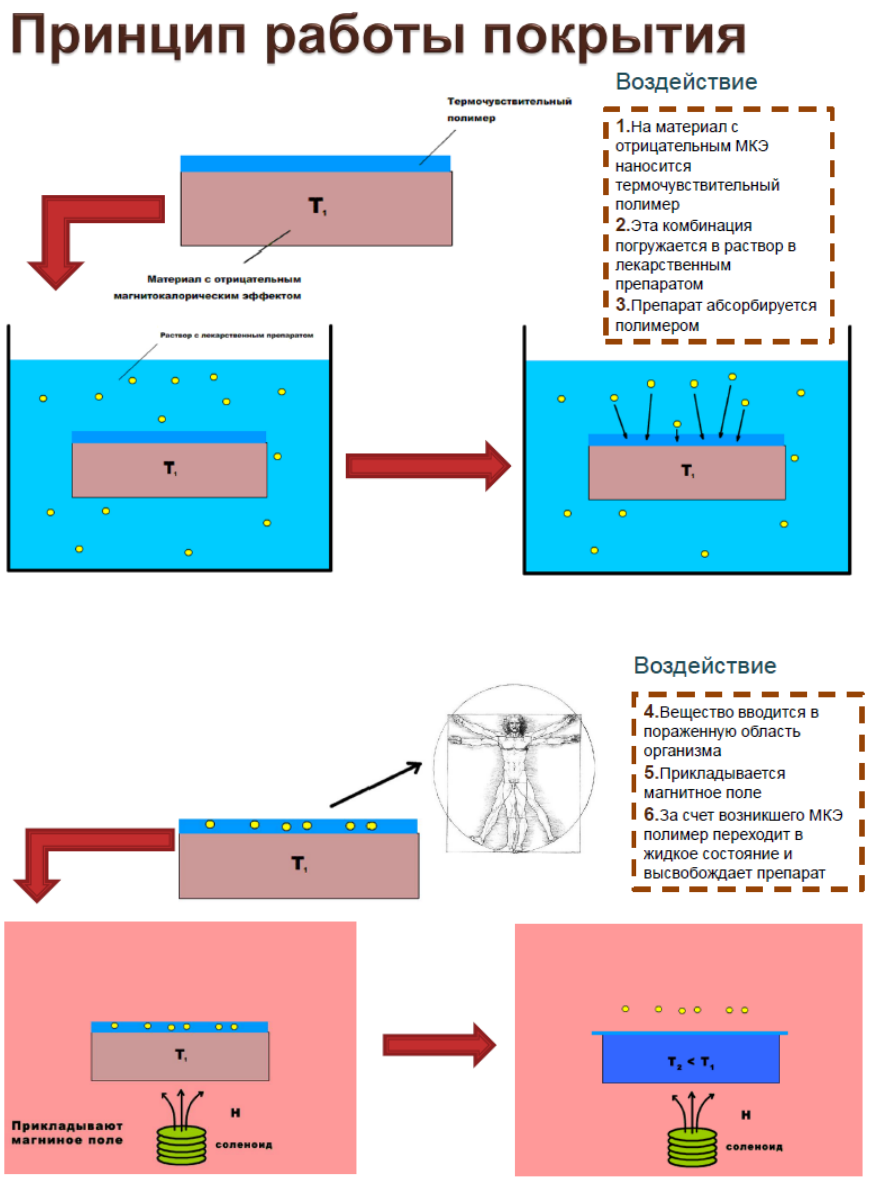


Рисунок 118. Общий механизм высвобождения действующего субстрата с поверхности покрытия.

Композитное покрытие состоит из нескольких компонент, основными из которых являются: магнитный материал с большим магнитокалорическим эффектом и термочувствительный полимер, регулирующий скорость освобождения лекарства (или другого биоактивного вещества, например, антипролиферативного агента). При однократном воздействии магнитного поля величиной от 1 до 3 Тл изменение температуры системы магнитокалорический материал/полимер, должно составить около 2-7°C, то есть биологическая ткань охладится до 32-35 °C, что исключает некроз тканей, а также достаточно для изменения фазового состояния полимера и освобождения лекарства. Магнитные поля указанной величины создаются в современных магнитно-резонансных томографах. Кроме того, для управления состоянием покрытия могут применяться

относительно несложные в конструкционном плане и небольшие по размеру источники магнитного поля на постоянных редкоземельных магнитах (использующие Хальбач-структуру) с величиной поля до 5 Тл.

В качестве магнитного материала предлагается использовать FeRh, который, подобно другим сплавам железа с металлами платиновой группы (например, FePt и FePd), не оказывает токсичного действия, в качестве полимера предполагается использовать pNIPAm.

Исследование биосовместимости используемого магнитного материала FeRh в настоящей работе не проводились. Однако близкие по своим химико-физическим свойствам материалы, и также предполагаемые к использованию FePt и FePd являются нетоксичными, биосовместимыми и широко используются в лечебной практике зубного протезирования [711–713]. Предпочтительным является использование сплава FeRh, так как он обладает максимальной величиной отрицательного магнитокалорического эффекта, что было продемонстрировано в главе 3, и что увеличивает температурный диапазон управляемого сброса действующего вещества.

Полимер поли-(N-изопропил-акриламид) (pNIPAm) характеризуется нижней критической температурой растворения 32 °C, что означает его нахождение в гидрофильном (набухшем) состоянии ниже 32 °C, и гидрофобном (состоянии коллапса) выше этой температуры. В состоянии коллапса, соответствующем температуре человеческого тела, полимер удерживает лекарственные вещества. Биосовместимость pNIPAm доказана *in vitro* [714] и *in vivo* [715], как в гидрофильной, так и в гидрофобной фазах. Предлагаемый полимер характеризуется обратимым фазовым переходом между двумя состояниями: «выключенным», характеризуемым низкой скоростью диффузии лекарственного вещества, и «включенным», с быстрым освобождением лекарства. В качестве такого фазового перехода может служить стеклование полимера или переход между набухшим (с высокой растворимостью) и сколлапсированным (гидрофобным) состояниями полимера. Критическая температура фазового перехода подбирается близкой к температуре тела, однако лежащей вне интервала температур, характеризующих внутренние органы (в данном случае +32° С). При этом, поскольку существует определенное отличие в температуре различных органов, то при эндопротезировании предполагается возможность использования полимеров с несколько различающимися значениями температур фазовых трансформаций расположенном в диапазоне 33-36 °C. Проведенные предварительные эксперименты подтвердили возможность тонкой

подстройки температуры фазовых переходов подобных полимеров, а также дозированного сброса активных веществ за счет регулировки величины внешнего магнитного поля. При этом может быть осуществлен, в том числе, и разовый «залповый» сброс препарата в случае срочной необходимости.

Отличительной от всех предыдущих исследований является идея использования понижения температуры, возникающего при магнитокалорическом эффекте, вместо традиционно применяемого в магнитной терапии разогрева, что позволяет использовать фазовый переход, с резкой границей (ширина перехода ~1° С), наблюдающийся при 32°С [701] в полимере pNIPAm. В настоящей работе такая идея предложена впервые в мире (патент с участием автора [А73]). Другой характерной чертой магнитокалорического эффекта является узкий температурный диапазон, в котором он имеет место, что позволит осуществлять лечение в режиме саморегуляции температуры, избегая чрезмерных температурных колебаний (переохлаждения окружающих тканей), которые может вызвать воздействие магнитного поля.

Термодинамическая модель для системы полимер-магнитокалорический материал-лекарство

В настоящей работе была решена задача об установлении термодинамического равновесия в системе из соприкасающихся слоев металла и слоем межтканевой жидкости, в которой набухает гидрогель, ограниченных с двух сторон теплоизолирующими слоями, моделирующей многослойное покрытие имплантата с магнитокалорическим слоем и слоем термочувствительного полимера, окруженные теплоизолирующими покрытиями со стороны имплантата и внешней среды.

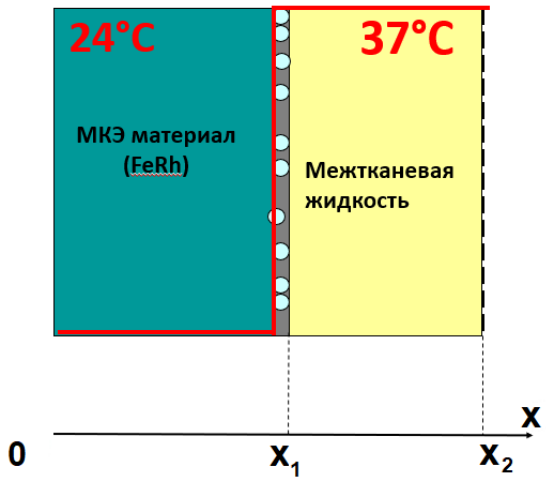


Рисунок 119. Первый этап установления термодинамического равновесия в системе магнитный материал-полимер-биологическая ткань.

Предполагается, что в начальный момент времени (*Рисунок 119*) магнитокалорический материал находился в магнитном поле и охладился до температуры 24°C. Полимер находится при температуре тела +37°C.

Уравнение теплопроводности для описанной системы может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial U}{dt} = \frac{\kappa}{C\rho}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \tag{65}$$

где $U(x,t) = T(x,t) - T_0$ – функция температуры, равная разнице между текущей локальной температурой и температурой тела $T_0 = +37$℃, к – теплопроводность, С — теплоемкость, ρ — плотность среды. Начальные условия записываются следующим образом: $U(x < x_1, 0) = \Delta T, U(x > x_1, 0) = 0$, где ΔТ – начальная разность температур.

Граничные условия предполагают отсутствие теплопроводности на границах теплоизолирующих слоев: $\frac{\partial U(0,t)}{dx} = 0$, $\frac{\partial U(x_2,t)}{dx} = 0$. Решение ищется в виде разложения Фурье на пространственные гармоники q_n:

$$U = \sum_n A_n \cos(q_n x) e^{-\frac{\kappa}{C\rho} q_n t} \tag{66}$$

Используя условие сшивки решений на границе $x = x_1$, можно получить характеристическое уравнение:

$$-q_n^{(1)} \tan\left(q_n^{(1)} x_1\right) = q_n^{(2)} \tan\left(q_n^{(2)} (x_2 - x_1)\right) \tag{67}$$

Учитывая, что условие сшивки должно выполняться в любой момент времени, условие взаимосвязи пространственных частот записывается следующим образом:

$$\frac{q_n^{(1)}}{q_n^{(2)}} = \sqrt{\frac{C_1\rho_1\kappa_2}{C_2\rho_2\kappa_1}} \tag{68}$$

Соответственно, характеристическое уравнение, выраженное через параметры слоев:

$$\tan(ql_1) = -\sqrt{\frac{C_2\rho_2\kappa_1}{C_1\rho_1\kappa_2}} \tan\left(\sqrt{\frac{C_2\rho_2\kappa_1}{C_1\rho_1\kappa_2}}\, ql_2\right) \tag{69}$$

где q – переменная, l_1 и l_2 толщины слоев магнитокалорического материала и полимера в набухшем (для того, чтобы полимер оставался в набухшем состоянии нужно, чтобы во всем слое была низкая температура), соответственно.

Решение уравнения (*69)* ищется графически (*Рисунок 120*). Точки пересечения графиков зададут пространственные частоты q_n в разложении *(66).*

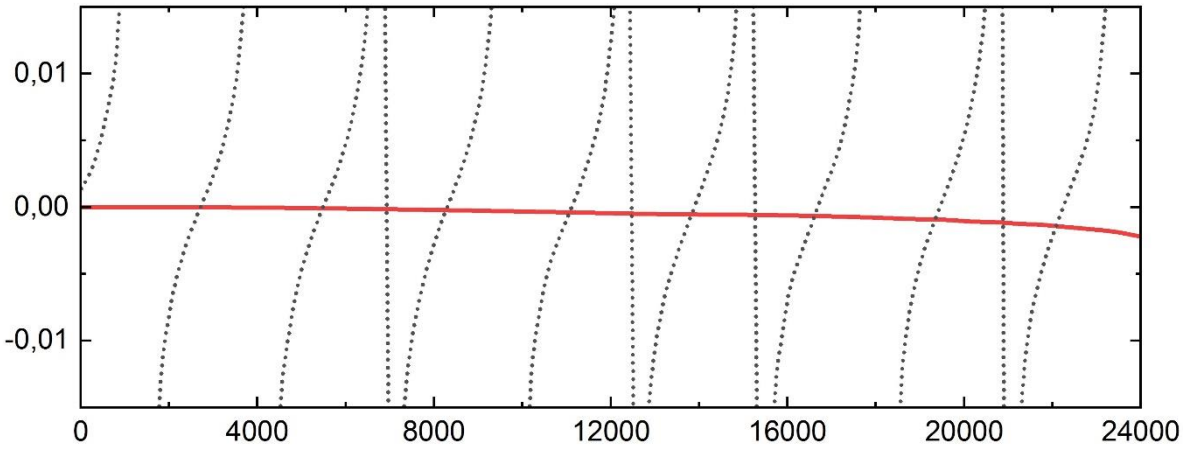


Рисунок 120. Графическое решение уравнения (69): по вертикальной оси значения левой и правой части уравнения, по горизонтальной – q.

Используя разложение Фурье для начального распределения температур, решение можно представить в виде:

$$U_1(x,t) = \Delta T_\infty + \frac{\Delta T_0}{\pi} \frac{\sin\left(q_n^{(1)} l_1\right)}{n} \cos\left(q_n^{(1)} x\right) e^{-\frac{\kappa_2}{C_2\rho_2} q_n^2 t},\ x \in (0, x_1) \tag{70}$$

$$U_2(x,t) = \Delta T_\infty \left(1 - e^{-\frac{\kappa_2}{C_2\rho_2} q_n^2 t}\right) + \tag{71}$$

$$+ \frac{\Delta T_0}{\pi} \sum \frac{\sin\left(q_n^{(2)} l_2\right)\cos\left(q_n^{(2)} l_2\right)\left(\cos\left(q_n^{(2)} x\right) + \sin\left(q_n^{(2)} x\right)\tan\left(q_n^{(2)} l_2\right)\right)}{\cos\left(q_n^{(2)} l_2\right) + \sin\left(q_n^{(2)} l_2\right)\tan\left(q_n^{(2)} l_2\right)} e^{-\frac{\kappa_2}{C_2\rho_2} q_n^2 t},\ x \in (x_1, x_2),$$

где $\Delta T_\infty = \frac{C_1\rho_1 l_1 \Delta T_0}{C_1\rho_1 l_1 + C_2\rho_2 l_2}$ – конечная температура после установления термодинамического равновесия. Также можно установить характерное время установления термодинамического равновесия: $\tau_0 = \frac{C\rho}{\kappa q_1}$.

Для параметров магнитокалорического сплава FeRh с теплопроводностью κ = 150 Вт/м К, теплоемкостью C= 300 Дж/(кг К), плотностью ρ= 10 г/см^3, шириной слоя l_1 =60 мкм и гидрогеля pNIPAm той же толщины с теплопроводностью κ = 0.56 Вт/м К, теплоемкостью C= 4200 Дж/(кг К), плотностью ρ= 1 г/см^3 при начальной разности температур -13°C (что достижимо в поле 2 Тл) температура термодинамического равновесия оказывается равной $\Delta T_\infty = +32$°C, что соответствует температуре фазового перехода полимера (нижней критической температуре растворения, НКТР). При этом, характерное время установления составляет порядка 1 мс равновесия $\tau_0 = \frac{C_2\rho_2}{\kappa_2 q_0} \approx 3$ мс, что намного больше, чем время спин-

решеточной релаксации ~100 пс, но гораздо меньше, чем время набухания полимерного геля ~0.3 с.

Время установления термодинамического равновесия в системе многослойного покрытия достаточно мало, если сравнивать его со временем набухания полимера (порядка 0.1с), однако, оно достаточно велико по сравнению с характерным временем магнитокалорического нагрева металлического слоя (*Рисунок 121*).

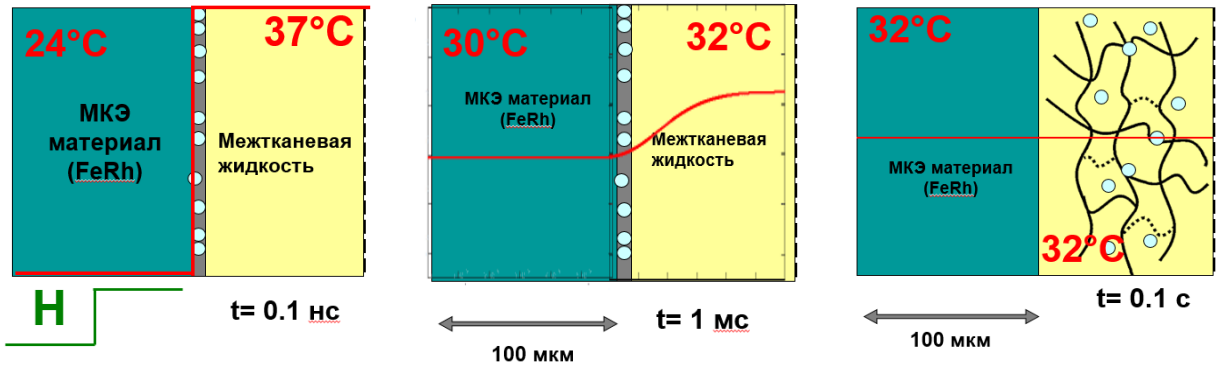


Рисунок 121. Этапы: a) спин-решеточная релаксация в магнитокалорическом материале после приложения внешнего магнитного поля (характерное время 100 пс); b) установление термодинамического равновесия (показано промежуточное состояние; характерное время установления полного равновесия 1 мс); c) набухание полимера и диффузия лекарственного средства (характерное время 0.1 с). Красная линия соответствует пространственному распределению температуры. Светло-синие кружки – лекарственное средство внутри полимера (в сколлапсированном состоянии) (a, b) и распределенные в полимерной матрице (полимер в набухшем состоянии; c).

Графики зависимости температуры в различные моменты времени в рассматриваемой области охлаждаемого слоя, в котором будет набухать полимер, приведены на *Рисунке 122*.

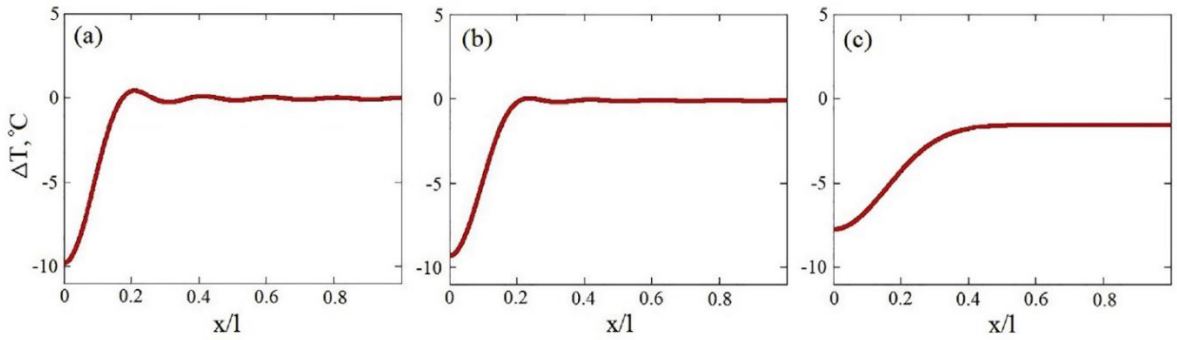


Рисунок 122. Распределение температур для трех моментов времени: a) $0.001\,\tau_0$*, b)* $0.01\,\tau_0$*, c)* $0.1\,\tau_0$*. По горизонтальной оси отложена пространственная координата*

охлаждаемого слоя с полимером, нормированная на толщину слоя. По вертикальной шкале – разность температур $U(x,t) = T\ (x,t) - T_0$ *в градусах.*

Поскольку температура участков охлаждаемого слоя, располагающихся дальше от магнитного слоя, понижается с некоторой задержкой, то, изменяя время подачи магнитного импульса, можно регулировать, какая часть слоя охладится до НКТР, и, соответственно, какая часть полимера набухнет. График зависимости доли полимера, претерпевшего фазовый переход, от длины импульса приведен на *Рисунке 123*. График зависимости доли полимера, претерпевшего фазовый переход, от длины импульса

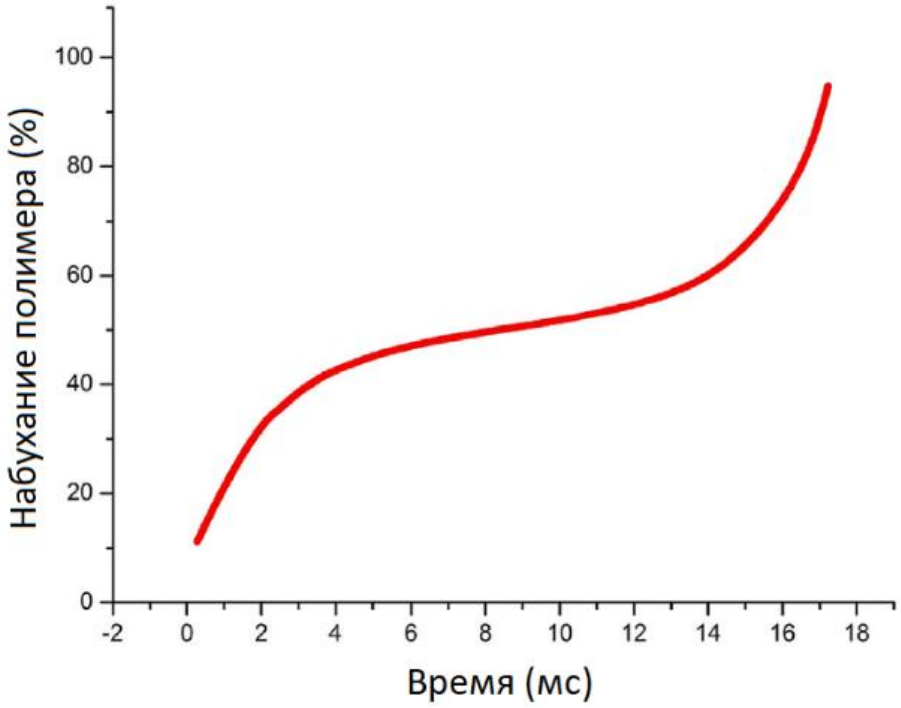


Рисунок 123. График зависимости доли полимера, претерпевшего фазовый переход, от длины импульса.

Следует отметить, что данная зависимость будет проявляться тем отчетливее, чем уже интервал температур, в котором наступает фазовый переход. При ширине перехода порядка градуса фазовый переход наступает во всем объеме уже при времени τ_0. Наконец, на завершающей стадии происходит набухание полимера и выпуск лекарства. И тот, и другой процессы имеют диффузионный характер, то есть их характерное время (в показателе экспоненты) масштабируется по закону $\tau \sim l^2$, где l - характерный размер. Используя экспериментальные данные для времени коллапса с частицами диаметром 100 нм (характерный размер микроструктуры l_1), равного 360 нс [703], из соотношения $\frac{\tau_2}{\tau_1} = \frac{l_2^2}{l_1^2} = 10^6$ можно получить оценку характерного времени для фазового перехода гидрофобное-

гидрофильное состояние для слоя 100 мкм (l_2) – 0.3 с. Изменяя время подачи магнитного импульса, можно изменять долю полимера, претерпевшего фазовый переход, что позволяет дозировать количество выделяющегося лекарства.

Экспериментальное исследование возможности выхода лекарства из функционального покрытия

Автором было предложено устройство и технология [A73,A74], позволяющие использовать магнитокалорический эффект для реализации управляемого высвобождения лекарственного вещества с поверхности имплантата.

Так, в ходе настоящей работы, что отражено в соответствующих работах автора [A73,A74], управляемое магнитным полем имплантируемое устройство было протестировано с целью проверки его способности инкапсулировать и выпускать активное вещество при приложении магнитного поля. Прототип имплантируемого устройства был изготовлен осаждением пленки гадолиния толщиной 0.1 мм на пластинку полистирола. Гадолиний имеет положительный магнитокалорический эффект около 3 К/Тл при 294 К. Затем методом отливки на гадолиниевой фольге создавалась пленка из полимера pNIPAM, в сколлапсированном состоянии имеющая толщину 10 мкм. Получившаяся композитная структура помещалась в раствор колхицина с концентрацией 1 мг/см^3 с температурой 25°C - ниже НКТР pNIPAM (32°C). Пленка полимера при этом находилась в набухшем гидрофильном состоянии с толщиной 100 мкм, что позволяло загружать ее колхицином. Композитная структура затем промывалась горячей водой (с температурой выше НКТР), что приводило к коллапсу полимера и захвату лекарства в объеме вещества, в то время как на поверхности колхицина не оставалось. Количество колхицина в расчете на 1 квадратный сантиметр поверхности составляло 0.1 мкг. Наконец, полимер накрывался слоем мезопористой биокерамики ZrO_2, в результате чего образовывалась сэндвич-структура с композитом из слоев термочувствительного полимера и магнитокалорического материала, зажатых между двумя теплоизолирующими слоями. Далее, в цитотоксическом тесте использовались описанный выше прототип и клеточная линия NCTC clone L929 (клеточная линия соединительной ткани, мышь). Раствор, содержащий культуру, поддерживавшийся при температуре 37°C, был помещен в 10 мл пробирку. Прототип устройства погружался в раствор. Затем медленно (так чтобы процесс происходил изотермически и тепло, выделяющееся в гадолинии за счет магнитокалорического эффекта, успевало бы рассеяться) подносили постоянный магнит, тем самым постепенно увеличивая поле в пробирке до 2 Тл при неизменной температуре раствора 37°C. Затем магнит резко убирался, что приводило к падению температуры до 32°C за счет магнитокалорического эффекта и

выделению колхицина. После этого раствор выдерживался при 37°C в течение 24 часов. Затем количество живых и мертвых клеток подсчитывалось с помощью наблюдения под микроскопом в камере Горяева с использованием красителей Syto9 и йодида пропидия. Краситель Syto9 проникает через мембраны живых и мертвых клеток, окрашивая в зеленый цвет ДНК и РНК. Йодид пропидия проникает через мембраны только мертвых клеток, окрашивая в красный цвет ядра. Это позволяет сделать видимыми мертвые и живые клетки для подсчета в микроскопе. В ходе такого эксперимента выживало только 10% клеток по истечении 24 часов. В случае с прямым добавлением в раствор колхицина с концентрацией 0.1 мкг/см^3 выживало 99% бактерий. Такая значительная разница в цитотоксичности может быть объяснена адсорбцией клеток на поверхности прототипа имплантата, вблизи которой концентрация колхицина повышена за счет выделения его из полимерного слоя. Данное обстоятельство является преимуществом, поскольку в большинстве случаев осложнения развиваются в области, примыкающей к поверхности имплантата, и именно в этой области должна быть повышенная концентрация лекарства. В то же время внутривенное введение аналогично непосредственному введению колхицина в раствор в эксперименте, что приводит к низкой концентрации лекарства вблизи поверхности имплантата и к развитию побочных эффектов в здоровых тканях.

Тот же протокол испытаний был соблюден применительно к фольге из $Fe_{49}Rh_{51}$. Охлаждение, необходимое для сброса колхицина, осуществлялось быстрым поднесением постоянного магнита к пробирке с препаратом, обеспечивая, таким образом, быстрое изменение магнитного поля от нулевого значения до 2 Тл и охлаждение образца. После установления термодинамического равновесия при температуре 37°C магнит медленно убирался от пробирки. Температура 37°C поддерживалась с помощью термостата в течение 24 часов. По прошествии этого интервала времени было оценено количество живых и мертвых клеток. В данном случае осталось 3% живых клеток по истечении 24 часов.

Предварительные доклинические испытания

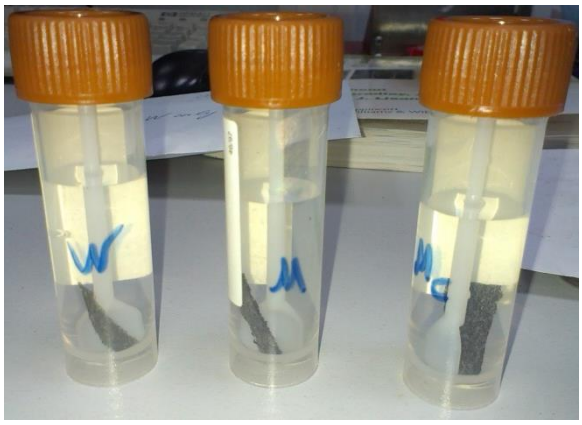
В ходе работе в ЦНИЛ РНИМУ им. Н.И. Пирогова были проведены предварительные доклинические испытания брюшных сеток (сеточных имплантатов, используемых в хирургии) с нанесенным покрытием полимер-магнитный материал. Методом послойного осаждения на полипропиленовые брюшные сетки было нанесено покрытие из магнитных наночастиц и наночастиц вольфрама (*Рисунок 124*).



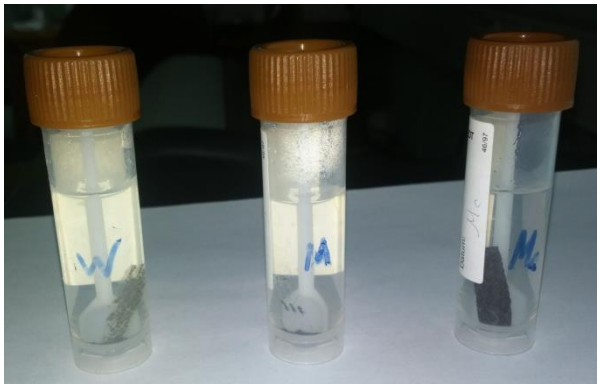
Рисунок 124. Образцы сеточных имплантатов, покрытые магнитными (магнетит) и вольфрамовыми наночастицами.

На фрагментах брюшных сеток были проведены исследования *in vitro*: в поле 7 Тл от МРТ ClinScan (Bruker BioSpin) многократно вводились и выводились пробирки с физиологическим раствором, содержавшие образцы с магнитными наночастицами и с частицами вольфрама (*Рисунок 125*). После воздействия магнитного поля и выдержки образцов наблюдался не только сход магнитного покрытия из наночастиц, но и разрушение самой структуры сетки (*Рисунок 125(б),(в)*).

(а)



(б)



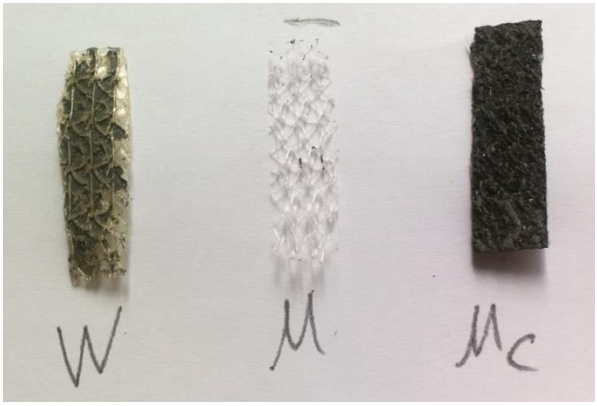
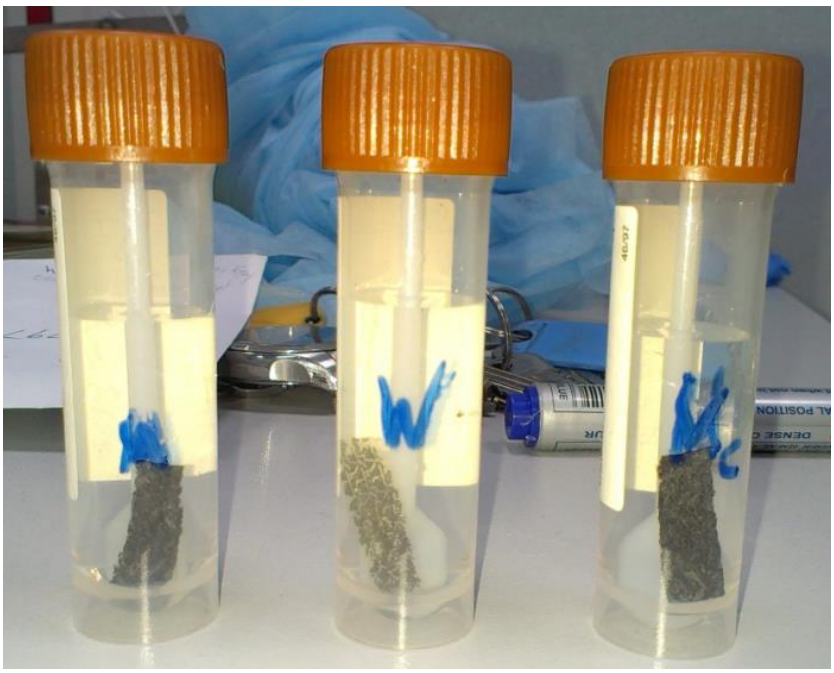
(в) 

Рисунок 125. Фрагменты брюшных сеток в физиологическом растворе: а) до проведения эксперимента (слева пробирка с фрагментом сетки с нанесенными частицами вольфрама, центральная и крайняя – с нанесенными магнитными наночастицами; б) состояние образцов после многократного помещения двух пробирок в поле МРТ и недельной выдержки (крайне-правая пробирка – контрольная, она оставалась вне поля): сетка с магнитными частицами, побывавшая в МРТ (центральная пробирка) практически осталась без покрытия из наночастиц; в) те же сетки после просушки: отчетливо видно разрушение структуры центральной сетки.

Непосредственно после воздействия поля от МРТ наблюдалось лишь небольшое выделение с покрытия сетки с магнитными наночастицами под действием магнитного поля (*Рисунок 126(а)*). Наибольшее выделение частиц с поверхности сеток наблюдалось для наночастиц вольфрама, которое имело место и в отсутствие магнитного поля, что объясняется слабой адгезией частиц на поверхности полипропилена. Сход покрытия сетки с магнитными наночастицами в физрастворе в отсутствие магнитного поля был незначительным, что позволяет говорить о его устойчивости на поверхности имплантатов (*Рисунок 126*).

После длительной (более недели) выдержки образцов в физрастворе картина менялась кардинально: наибольшее сход покрытия наблюдался уже для сетки с магнитными наночастицами, подвергнутой воздействию поля от МРТ, в то время как вид сетки с частицами вольфрама и сетки с магнитными частицами, не побывавшей в МРТ, менялся незначительно (*Рисунок 126(б)*). Таким образом, на длительных временных промежутках наблюдается выделение 90%-100% магнитных наночастиц, подвергнутых действию магнитного поля.

(а)



(б)

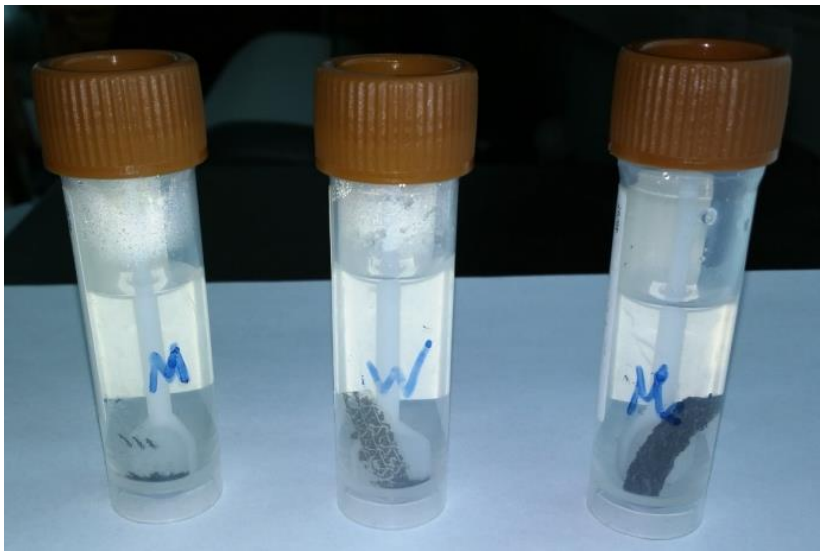


Рисунок 126. Динамика схода покрытия: а) вид сеток сразу после воздействия магнитного поля. б) вид после 3 недель выдержки. Слева направо: сетка с магнитными наночастицами, подвергнутая действию магнитного поля, в центре – сетка с наночастицами вольфрама, справа – сетка с магнитными наночастицами, не подвергавшаяся воздействию поля от МРТ.

Агломераты наночастиц, выделившихся с сеток, хорошо заметны не только в видимых, но и в рентгеновских лучах, что продемонстрировано на вставке *Рисунок 127*.

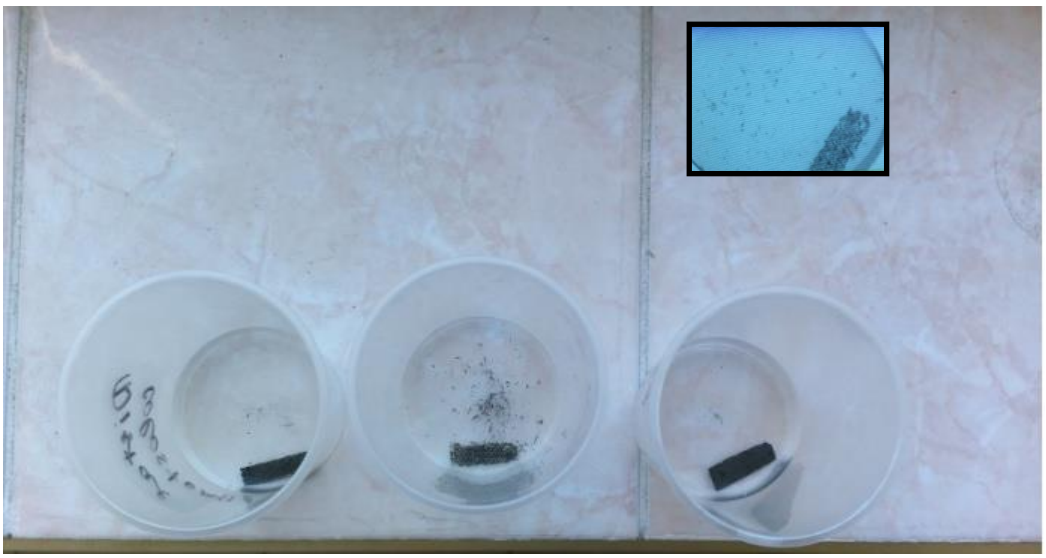


Рисунок 127. Фрагменты сеток сразу после воздействия магнитного поля, вид сверху.

Сход покрытия виден более отчетливо, чем в пробирках. На вставке приведено изображение вольфрамовой сетки (центральный стаканчик) в рентгеновских лучах.

Описанный выше эффект может представлять интерес для терапии с использованием препаратов пролонгированного действия с возможностью внешнего запуска процесса выделения лекарства. Варьируя размер частиц и количество слоев, можно добиться заданной концентрации лекарств и скорости их сброса.

В ЦНИЛ РНИМУ им. Н.И. Пирогова также продемонстрирован сброс вещества с поверхности медицинского изделия *in vivo*.

Эксперименты проводились на трех особях крыс, сетки полимеров, функционализированные магнитными частицами вводились в слой подкожной клетчатки. В первом случае полимерные сетки были имплантированы в области брюшины, во втором – в области лопатки, в третьем – в области грудного отдела позвоночника. После имплантации животных многократно (более 10 раз) вносили и выносили в сильное магнитное поле от магниторезонансного томографа ClinScan (Bruker BioSpin).

На *Рисунке 128* представлены фото с вскрытия и результаты МРТ. Стрелками показаны места расположения брюшных сеток, функционализированных магнитными наночастицами.

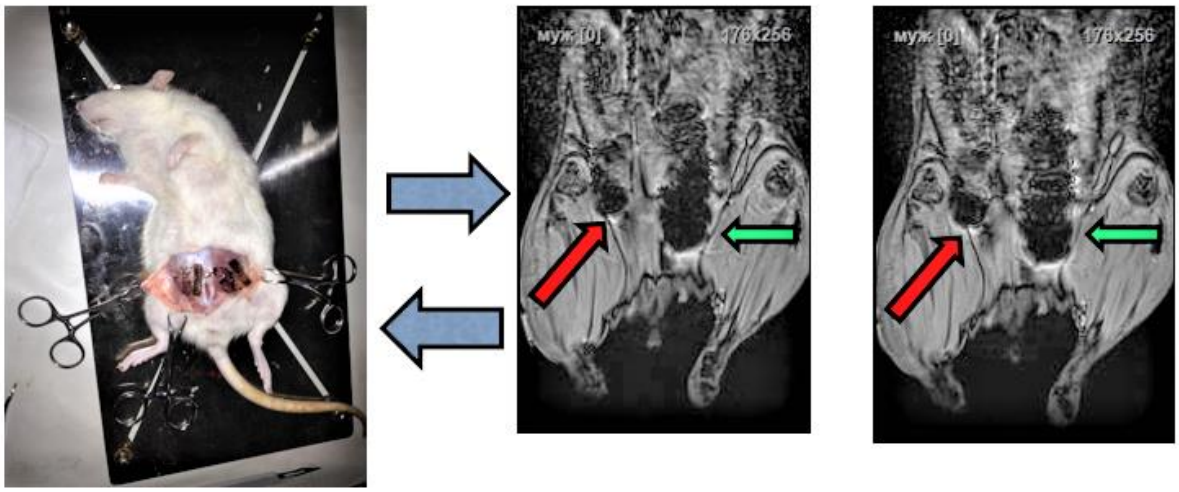


Рисунок 128. МРТ изображения: до воздействия периодического сильного магнитного поля (слева) и после (справа).

Анализ МРТ изображений, выполненный медицинскими специалистами ЦНИЛ РНИМУ им. Н.И. Пирогова, позволяет утверждать факт высвобождения магнитных частиц в результате действия магнитного поля. Визуально очевидно изменение формы областей черного цвета, отмеченных стрелками на МРТ изображениях, до и после воздействия магнитного поля. Так как положения сеток не менялись (животное было усыплено и не двигалось во время эксперимента), изменения формы указанных областей свидетельствует об ожидаемой работе покрытия в магнитном поле. Результаты вскрытия подтверждают высвобождение действующего вещества в результате действия магнитного поля. Аналогичные результаты были также получены еще на двух особях лабораторных животных (результаты не приводятся из-за однотипности).

Основные результаты Главы 5

В настоящей главе предложен теоретический подход на основе модели линейной восприимчивости к оценке возможности применения ряда составов магнитных наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии. Подобный унифицированный модельный анализ перспективных наночастиц выполнялся впервые в мире. Увеличение монодисперсности приводит к высокому значению SAR. Наиболее предсказуемое изменение SAR соответствует наночастицам с диаметром ~70÷100 нм. С учетом результатов вычислений наиболее перспективными составами магнитных наночастиц для применения в методе магнитной гипертермии ранее малоизученные составы являются Gd, $Fe_{50}Rh_{50}$, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4, x = 0.2 \div 0.9$.

Сделать выводы об эффективности использования тех или иных магнитных наночастиц можно сделать только в результате экспериментальных исследований в одинаковых условиях. Из-за наличия большого числа потенциально перспективных магнитных материалов выполнить такую задачу довольно проблематично. Теоретический метод, рассмотренный в настоящей работе, позволяет до эксперимента оценить перспективы наночастиц для использования в методе МЖГ, а также оптимизировать их структуру, чтобы получить максимальное значение SAR.

Так, для выбранных составов наночастиц проведены измерения зависимости конечной температуры и скорости нагрева от амплитуды переменного магнитного поля, удовлетворяющего критерию Брезовича, и определение по данной зависимости механизма нагрева.

В результате высокотемпературной твердофазной реакции синтезирована серия дисперсных сплавов Fe_xRh_{100-x} (x = 50, 48, 45, 40, 35) и охарактеризованы их структура, магнитные свойства и магнитокалорический эффект. Максимальные изменение магнитной части энтропии и относительная мощность охлаждения частиц состава $Fe_{50}Rh_{50}$ в поле 3 Тл составляют 9.7 Дж/кг К и 230 Дж/кг, соответственно. Значительный магнитокалорический эффект и низкая биологическая токсичность сплава $Fe_{50}Rh_{50}$ в форме микрочастиц подтверждает целесообразность их использования для живых тканей и клеток, при этом необходимо учитывать высокую чувствительность свойств сплавов семейства железо-родий (особенно, в микроструктурном состоянии) к стехиометрическому составу, величине внешнего магнитного поля, а также особенностям приготовления. По этим же причинам МКЭ в наночастицах не наблюдается. Нагрев микрочастиц (со средним размером 1.2 мкм) в переменном магнитном поле не обнаружен, соответственно, частицы сплава железо-родий непригодны для использования в методе МЖГ.

Было изготовлено четыре образца наночастиц манганита лантана-стронция состава $La_{0.75}Sr_{0.25}Mn0_3$ со средним диаметром наночастиц в диапазоне от 37 нм до 106 нм. По данным о температурах Кюри и блокировки четырех образцов была построена фазовая диаграмма этой системы, описывающая зависимость соответствующих температур и доступных областей нагрева от среднего диаметра наночастиц. Наночастицы меньшего размера (26 нм) нагреваются в парамагнитном диапазоне температур ($T > T_C$), и по этой причине такой размер не обеспечивает существенной эффективности нагрева. Более крупные наночастицы нагреваются от комнатной температуры в диапазоне температур $T < T_B$, то есть в магнитно блокированном состоянии. По этой причине в них наблюдается небольшая эффективность нагрева по сравнению с рассмотренным случаем нагрева

наночастиц среднего размера (37 нм) в диапазоне температур $T_C > T > T_B$, то есть в магнитно разблокированном состоянии. Использование суперпарамагнитных частиц такого размера в указанном температурном интервале обеспечивает максимальную эффективность нагрева. Соответственно, оптимизация образцов для применения в методе МЖГ требует, чтобы температура блокировки и температура Кюри были близки к комнатной температуре. SAR зависит от амплитуды переменного магнитного поля по степенному закону с показателем 2.3, что свидетельствует о наличии в суперпарамагнитных частицах не только механизмов релаксации Нееля и Броуна, но также и гистерезисного нагрева.

Эксперименты по нагреву таких частиц показывают, что он прекращается при температуре блокировки, ниже температуры Кюри. Таким образом, изученный материал является потенциально перспективным кандидатом для использования в методе МЖГ за счет естественного механизма контроля нагрева (пороговой температуры), что важно во избежание перегрева тканей в клинической практике. Возможность регулировки температуры блокировки в ходе синтеза наночастиц особенно важна для перспективных составов с высокими значениями температуры Кюри: для них можно подобрать температуру блокировки, близкую к терапевтическому диапазону, регулируя размер синтезируемых частиц. Таким образом, обнаруженное явление существования пороговой температуры нагрева в суперпарамагнитных наночастицах важно с научной точки зрения в смысле выявления преобладающего механизма нагрева в зависимости от температуры, а с практической – в качестве дополнительного, а в некоторых случаях, и основного механизма естественного ограничения нагрева наночастиц в методе МЖГ.

Максимальный нагрев при соблюдении критерия Брезовича и близости критических температур к комнатной демонстрируют наночастицы Zn-замещенного феррита марганца. Проведены испытания *in vitro* с использование наилучшего образца $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ на клетках линии K562 (опухолевые миелоциты). Изученный состав является наиболее перспективным для применения в методе магнитной гипертермии.

Изученное и разработанное в настоящей работе «умное покрытие» имплантата магнитокалорический материал (на основе частиц железо-родий)-полимерная матрица с действующим веществом характеризуется следующими функциями:

- сохранность лекарства в оболочке имплантата и высвобождение его в нужный момент времени в месте расположения имплантата;
- неинвазивное и удаленное изменение состояния покрытия (путем воздействия внешним магнитным полем), обеспечивающее регулируемый режим

высвобождения биоактивного вещества (в том числе, высвобождение лекарства в пульсирующем режиме) за счет изменения температуры магнитокалорической компоненты покрытия и вызванного им изменения фазового состояния полимера, содержащего лекарство;

- саморегулируемый температурный режим (без использования инвазивных температурных датчиков), путем подбора температуры магнитного фазового перехода вблизи температуры тела человека;

Таким образом, описанные исследования закладывают основу для создания аналога магнитокалорического магнитопласта для применения в методах адресной доставки лекарств и магнитожидкостной гипертермии. Такая структура представляет собой субмикронные частицы сплава железо-родий в виде порошка, помещенного в полимерную матрицу с лекарственным веществом, которые сохраняют положение фазового перехода в области температуры человеческого тела и проявляют значительные магнитотепловые свойства.

Основные результаты и выводы

1. Проведен всесторонний комплексный анализ изучаемых в настоящее время в мире магнитокалорических материалов. При анализе возможности практического использования обнаружена тенденция к полному отказу от применения материалов, содержащих токсичные, дефицитные и драгоценные элементы.
2. Определена максимальная теоретическая величина МКЭ в материалах, испытывающих фазовый переход второго рода: 18 К/Тл. Показано, что данная величина недостижима в реально используемых на сегодняшний день магнитокалорических материалах: оценка максимального МКЭ в материалах с фазовым переходом второго рода составляет 8-9 К/Тл.
3. Предложена и экспериментально проверена феноменологическая процедура построения универсальной кривой для адиабатического изменения температуры для каждого из тяжелых редкоземельных металлов (от гадолиния до тулия). Установлено, что построение универсальной кривой для всего класса тяжелых РЗМ невозможно в силу различных значений критических индексов, характеризующих фазовые переходы в разных РЗМ, однако данный метод весьма эффективен для каждого конкретного металла.
4. Проведено комплексное теоретико-экспериментальное рассмотрение магнитотепловых свойств тяжелых редкоземельных металлов с уточнением их магнитных фазовых диаграмм. Из первых принципов рассчитаны плотности электронных состояний тяжелых РЗМ, в том числе, с учетом влияния примесных химических элементов. Выявлен ряд общих закономерностей магнитного упорядочения тяжелых РЗМ: в низких магнитных полях реализуется ферромагнитное упорядочение; при увеличении поля наблюдается устойчивое спиральное антиферромагнитное упорядочение. Деформация геликоида приводит к появлению промежуточной веерной фазы с геликоидальной структурой или структур типа спин-слип. В высоких магнитных полях объемные тяжелые лантаноиды находятся преимущественно в веерном или ферромагнитном состоянии.
5. Установлено, что наличие примесей химических элементов в тяжелых РЗМ приводит к понижению температур фазовых переходов и увеличению значений

критических полей, тем самым затрудняя перестройку магнитной структуры. Наличие локальных спиновых дефектов (структуры типа спинового проскальзывания) и многообразие магнитных «аллотропных» модификаций тяжелых РЗМ также объясняется влиянием примесей. За счет примесей плотность электронных состояний на уровне Ферми становится ненулевой

6. Продемонстрирован теоретико-расчетный подход на основе модели Бина-Родбелла, который позволяет описать особенности фазового перехода первого рода в бинарных сплавах железо-родий. В данном случае подчеркивается взаимосвязь кристаллической решетки сплава и системы магнитных моментов атомов. Причиной АФМ - ФМ фазового перехода в сплавах FeRh является появление ненулевого магнитного момента на атомах родия при одновременном увеличении объема решетки на 1.0 % в сочетании с уменьшением абсолютного значения обменного интеграла $\mathcal{J}_{12}$ между подрешетками железа и родия.
7. Проведены систематические исследования серии околоэквиатомных стехиометрических составов бинарных сплавов $Fe_{100-x}Rh_x$ с x=50, 50.5 и 51: максимальное и гарантированно воспроизводимое значение МКЭ достигается в образцах состава $Fe_{49}Rh_{51}$ в результате магнитоупругого перехода АФМ-ФМ при 323 К. При этом наблюдается явление гистерезиса полевой зависимости магнитокалорического эффекта: конечная температура при полном цикле изменения магнитного поля не возвращается к начальному значению при переходе АФМ–ФМ, что объясняется дополнительным динамическим магнитным откликом системы в результате одновременного существования в сплаве областей АФМ и ФМ упорядочения.
8. Показано сильное влияние скорости охлаждения при изготовлении образцов бинарного сплава железо-родий на его магнитотепловые свойства: быстрая закалка приводит к (а) более резкому фазовому АФМ-ФМ переходу и, соответственно, более быстрому изменению намагниченности; (б) большему значению изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M^{\text{пик}}$ и быстрому приближению величины $\Delta S_M^{\text{пик}}$ к насыщению; (в) столообразному виду кривой изменения магнитной части энтропии $\Delta S_M(\text{T})$ (в полях, превышающих 1 Тл); (г) большей хладоемкости сплава и; (д) большим индуцированным магнитным полем средним потерям, связанным с гистерезисом. Индукционная плавка является преимущественным методом изготовления сплавов семейства железо-родий, поскольку она обеспечивает лучшую однородность для получения

воспроизводимых характеристик фазового перехода в любой части рассматриваемого образца благодаря перемешивающему воздействию вихревых токов на сплав, когда он находится в расплавленном состоянии.

9. Обнаружено, что легирование бинарных сплавов FeRh палладием приводит к тетрагонализации кристаллической решетки и уменьшению магнитного момента атома железа. Такое изменение энергетических значений спиновой подсистемы снижает энергию фононной подсистемы, которая пропорциональна температуре. Соответственно, температура фазового перехода уменьшается с увеличением концентрации легирующего элемента.

10. Определены основные параметры магнитных структур, существующих в сплавах железо-родий, легированных палладием. Получены температурные зависимости параметров кристаллической решетки, массовых долей АФМ и ФМ фаз, магнитного момента атомов Fe в области фазового перехода первого рода АФМ-ФМ как в процессе нагрева, так и охлаждения. В зависимости от направления изменения температуры обнаружен значительный гистерезис величины объемных долей АФМ и ФМ фаз, при этом гистерезис объема элементарной ячейки практически не наблюдается. Определены пространственный масштаб области сосуществования (менее 15 мкм) АФМ и ФМ фаз и характер пространственного распространения фазового перехода доминирующим влиянием на него поля размагничивания. Построены магнитные фазовые диаграммы сплавов железо-родий, легированных палладием, в зависимости от концентрации палладия.

11. Предложен теоретический подход на основе модели линейной восприимчивости к оценке возможности применения ряда составов магнитных наночастиц в методе магнитожидкостной гипертермии. С учетом результатов вычислений наиболее перспективными составами магнитных наночастиц для применения в методе магнитной гипертермии являются Gd, $Fe_{50}Rh_{50}$, $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$, $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4, x = 0.2 \div 0.9$.
12. Наибольшая эффективность нагрева суперпарамагнитных наночастиц состава $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ достигается в образцах среднего размера (37 нм) в диапазоне температур $T_C > T > T_B$, то есть в магнитно разблокированном состоянии. Выбор стехиометрического состава магнитных наночастиц для применения в методе магнитожидкостной гипертермии требует, чтобы их температура блокировки и температура Кюри были близки к комнатной температуре. Обнаружено явление

существования пороговой температуры нагрева (температуры блокировки) в суперпарамагнитных наночастицах, которое может обеспечить механизм естественного ограничения нагрева наночастиц в методе МЖГ.

13. Максимальный нагрев при соблюдении критерия Брезовича и близости критических температур к комнатной демонстрируют наночастицы Zn-замещенного феррита марганца состава $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$. Изученный состав является наиболее перспективным для применения в методе магнитной гипертермии.
14. Изучены магнитотепловые свойства и разработана технология нанесения на медицинское изделие «умного покрытия» имплантата: магнитокалорический материал (на основе частиц железо-родий)-полимер. Покрытие позволяет сохранять лекарство в оболочке имплантата и высвобождать его в нужный момент времени в месте расположения имплантата путем воздействия внешним магнитным полем и обеспечить регулируемый режим высвобождения биоактивного вещества за счет изменения температуры магнитной компоненты покрытия и вызванного им изменения фазового состояния полимера, содержащего лекарство.

Список публикаций автора по теме диссертационной работы

Публикации в российских журналах из перечня ВАК, индексируемых в Scopus и Web of Science

1. Гимаев Р. Р. / Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик / Гимаев Р.Р., Ваулин А.А., Губкин А.Ф., **Зверев В.И.** // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 9. С. 907. IF = 0.877

2. Девятериков Д. И. / Влияние размерных эффектов на температуру Кюри в тонких пленках Dy и Ho / Девятериков Д.И., Проглядо В.В., Жакетов В.Д., Никитенко Ю.В., Кондратьев О.А., Пашаев Э.М., Субботин И.А., **Зверев В.И.,** Кравцов Е.А., Устинов В.В. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 499. IF = 0.877

Публикации в зарубежных журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science

3. Arreguín-Hernández M. L. / Magnetoelastic transition and magnetocaloric effect in induction melted Fe100−xRhx bulk alloys with x = 50, 51 / Arreguín-Hernández M.L., Sánchez-Valdés C.F., Llamazares J.L.Sánchez, Ríos-Jara D., Pecharsky V.K., Blinov M.I., Prudnikov V.N., Kovalev B.B., **Zverev V.I.,** Tishin A.M. // Journal of Alloys and Compounds. 2021. Т. 871. С. 159586. IF = 5.316

4. Astefanoaei I. / Modelling of working parameters of Gd and FeRh nanoparticles for magnetic hyperthermia / Astefanoaei I., Gimaev R., **Zverev V.,** Stancy A. // Mater. Res. Express. 2019. Т. 6. № 12. С. 125089. IF = 1.620

5. Balanov V. A. / Synthesis of $(Mn_{(1-x)}Zn_x)Fe_2O_4$ nanoparticles for magnetocaloric applications / Balanov V.A., Kiseleva A.P., Krivoshapkina E.F., Kashtanov E.A., Gimaev R.R., **Zverev V.I**., Krivoshapkin P.V. // J Sol-Gel Sci Technol. 2020. Т. 95. С. 795. IF = 2.326

6. Davydov A. S. / Promising magnetic nanoradiosensitizers for combination of tumor hyperthermia and x-ray therapy: Theoretical calculation / Davydov A.S., Belousov A.V., Krusanov G.A., Kolyvanova M.A., Kovalev B.B., Komlev A.S., Krivoshapkin P.V., Morozov V.N., **Zverev V.I.** // Journal of Applied Physics. 2021. Т. 129. № 3. С. 033902. IF = 2.546

7. Ferreira M. C. / Understanding the Dependence of Nanoparticles Magnetothermal Properties on Their Size for Hyperthermia Applications: A Case Study for La-Sr Manganites / Ferreira M. C., Pimentel B., Andrade V., **Zverev V.,** Gimaev R., Pomorov A., Pyatakov A., Alekhina Y., Komlev A., Makarova L., Perov N., Reis M.S. // Nanomaterials. 2021. Т. 11. № 7. С. 1826. IF = 5.076

8. Franco V. / Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd / Franco V., Conde A., Romero-Enrique J.M., Spichkin Y.I., **Zverev V.I.,** Tishin A.M. // Journal of Applied Physics. 2009. Т. 106. № 10. С. 103911. IF = 2.546

9. Gimaev R. / Peculiarities of the magnetocaloric effect in FeRh-based alloys in the vicinity of the first order magnetic phase transition / Gimaev R., **Zverev V.,** Spichkin Y., Tishin A., Miyanaga T. // EPJ Web Conf. 2018. Т. 185. С. 05008. IF = 0.395

10. Gimaev R. / Review on magnetic refrigeration devices based on HTSC materials / Gimaev R., Spichkin Y., Kovalev B., Kamilov K., **Zverev V.,** Tishin A. // International Journal of Refrigeration. 2019. Т. 100. С. 1. IF = 3.629

11. Gimaev R. R. / Magnetic and Electronic Properties of Heavy Lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm) / Gimaev R., Komlev A., Davydov A., Kovalev B., **Zverev V.** // Crystals. 2021. Т. 11. № 2. С. 82. IF = 2.589

12. Gimaev R. R., **Zverev V. I.,** Mello V. D. Magnetic properties of single-crystalline terbium and holmium – Experiment and modeling // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Т. 505. С. 166781. IF = 2.993

13. Jiménez M. J. / Electronic and thermoelectric properties of FeRh Pd-doped alloys: Ab initio study / Jiménez M. J., Komlev A. S., Gimaev R. R., **Zverev V. I.,** Cabeza G. F. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021. Т. 538. С. 168258. IF = 2.993

14. Komlev A. S. / The influence of chemical impurities on the properties of heavy rare-earth metals (Tb, Dy, Ho): Experimental and theoretical approaches / Komlev A. S., Gimaev R. R., Davydov A. S., **Zverev V. I.** // Materialia. 2021a. Т. 18. С. 101166.

15. Komlev A. S. / Ferromagnetic phase nucleation and its growth evolution in FeRh thin films / Komlev A. S., Karpenkov D. Y., Kiselev D. A., Ilina T. S., Chirkova A., Gimaev R. R., Usami T., Taniyama T., **Zverev V. I**., Perov N. S. // Journal of Alloys and Compounds. 2021b. Т. 874. С. 159924. IF = 5.316

16. Komlev A. S., Gimaev R. R., **Zverev V. I**. Smart magnetocaloric coatings for implants: Controlled drug release for targeted delivery // Physics Open. 2021. Т. 7. С. 100063.

17. Pimentel B. / Threshold heating temperature for magnetic hyperthermia: Controlling the heat exchange with the blocking temperature of magnetic nanoparticles / Pimentel B., Caraballo-Vivas R.J., Checca N.R., **Zverev V.I.,** Salakhova R.T., Makarova L.A., Pyatakov A.P., Perov N.S., Tishin A.M., Shtil A.A., Rossi A.L., Reis M.S. // Journal of Solid State Chemistry. 2018. Т. 260. С. 34. IF = 3.498

18. Salakhova R. T. / Frequency dependence of magnetothermal properties for magnetic fluid and magnetically functionalized implants / Salakhova R.T., Vylegzhanin A.G., Kashtanov E.A., **Zverev V.I.,** Müller R., de Sena Pereira F.D., Parfenov V.A., Mironov V.A., Kritskaya E.A., Pyatakov A.P., Markov V.K., Malyshev A.Yu., Kamilov K.I., Tishin A.M. // EPJ Web Conf. 2018. Т. 185. С. 09003. IF = 0.395

19. Salakhova R. T. / The frequency dependence of magnetic heating for $La_{0.75}Sr_{0.25}MnO_3$ nanoparticles / Salakhova R.T., Pyatakov A.P., **Zverev V.I.**, Pimentel B., Caraballo Vivas R.J., Makarova L.A., Perov N.S., Tishin A.M., Shtil A.A., Reis M.S. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2019. Т. 470. С. 38. IF = 2.993

20. Sánchez-Valdés C. F. / The effect of cooling rate on magnetothermal properties of $Fe_{49}Rh_{51}$ / Sánchez-Valdés C.F., Gimaev R.R., López-Cruz M., Sánchez Llamazares J.L., **Zverev V.I.**, Tishin A.M., Carvalho A.M.G, Aguiar D.J.M, Mudryk Y., Pecharsky V.K. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2020. Т. 498. С. 166130. IF = 2.993

21. Tishin A. M. / A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body / Tishin A.M., Spichkin Y.I., **Zverev V.I.**, Egolf P.W. // International Journal of Refrigeration. 2016a. Т. 68. С. 177. IF = 3.629

22. Tishin A. M. / Developing Antitumor Magnetic Hyperthermia: Principles, Materials and Devices / Tishin A., Shtil A.A., Pyatakov A.P., **Zverev V.I.** // Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery. 2016b. Т. 11. № 4. С. 360. IF = 4.169

23. Usman I. T. M. / Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples / Usman I.T.M, Yates K.A., Moore J.D., Morrison K., Pecharsky V.K., Gschneidner K.A., Verhagen T., Aarts J., **Zverev V.I.,** Robinson J.W.A, Witt J.D.S, Blamire M.G., Cohen L.F. // Phys. Rev. B. 2011a. Т. 83. № 14. С. 144518. IF = 4.036

24. Valiev E. / Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties / Valiev E., **Zverev V**., Kamilov K., Pyatakov A., Kovalev B., Tishin A. // Intermetallics. 2019. Т. 108. С. 81. IF = 3.758

25. Zarkevich N. A., **Zverev V. I.** Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect // Crystals. 2020. Т. 10. № 9. С. 815. IF = 2.589

26. Zhang H. / Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction / Zhang H., Gimaev R., Kovalev B., Kamilov K., **Zverev V**., Tishin A. // Physica B: Condensed Matter. 2019. Т. 558. С. 65. IF = 2.436

27. Zverev V. I. / The role of demagnetization factor in determining the 'true' value of the Curie temperature / **Zverev V.I.**, Gimaev R.R., Tishin A.M., Mudryk Ya, Gschneidner Jr K.A., Pecharsky V.K. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2011. Т. 323. № 20. С. 2453. IF = 2.993

28. Zverev V. I. / Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction / **Zverev V.I.,** Tishin A.M., Chernyshov A.S., Mudryk Ya., Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V. K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. Т. 26. № 6. С. 066001. IF = 2.333

29. Zverev V. I. / Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction / **Zverev V.I.,** Tishin A.M., Zou Min, Mudryk Ya., Gschneidner K.A. Jr., Pecharsky V. K. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. Т. 27. № 14. С. 146002. IF = 2.333

30. Zverev V. I. / Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in Fe50.4Rh49.6 / **Zverev V.I.**, Saletsky A.M., Gimaev R.R., Tishin A.M., Miyanaga T., Staunton J.B. // Applied Physics Letters. 2016. Т. 108. № 19. С. 192405. IF = 3.791

31. Zverev V. I. / Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine / **Zverev V.I.**, Pyatakov A.P., Shtil A.A., Tishin A.M. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. Т. 459. С. 182. IF = 2.993

32. Zverev V. I. / Peculiarities of the phase transformation dynamics in bulk FeRh based alloys from magnetic and structural measurements / **Zverev V. I.,** Gimaev R. R., Miyanaga T., Vaulin A. A., Gubkin A. F., Kovalev B. B., dos Santos A. M., Lovell E., Cohen L. F., Zarkevich N. A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021a. Т. 522. С. 167560. IF = 2.993

33. Zverev V. I. / Magnetic properties of dysprosium – Experiment and modeling / **Zverev V. I.**, Gimaev R. R., Komlev A. S., Kovalev B. B., Queiroz F.G., Mello V.D. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2021b. Т. 524. С. 167593. IF = 2.993

34. **Zverev V. I.,** Gimaev R. R. Explanation of relatively high values of the magnetic entropy change in single crystalline terbium // Physica B: Condensed Matter. 2016. Т. 502. С. 187. IF = 2.436

35. **Zverev V. I.,** Tishin A. M., Kuz'min M. D. The maximum possible magnetocaloric ΔT effect // Journal of Applied Physics. 2010. Т. 107. № 4. С. 043907. IF = 2.546

Другие публикации

36. **Зверев В.И.** Магнитные и магнитотепловые свойства гадолиния, тербия и гольмия в области магнитных фазовых переходов.: дисс. к.ф.-м.н. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 149 с.

37. **Zverev V. I.,** Gimaev R. R. Magnetic Refrigeration Materials: Challenges and Future Perspectives // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier, 2019 (глава в книге).

38. **Zverev V. I.,** Tishin A. M. Magnetocaloric Effect: From Theory to Practice // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier, 2016 (глава в книге).

39. **Zverev V.I.,** Tishin A.M. Complex behaviour of magnetization and magnetocaloric effect in low magnetic field in the vicinity of magnetic phase transitions. [Электронный ресурс]: URL: https://iifiir.org/en/fridoc/complex-behaviour-of-magnetization-and-magnetocaloric-effect-in-low-26205 (доклад на III Международной конференции по магнитному охлаждению при комнатной температуре Thermag III, Де Мойн, Айова, США, май 2009 г.)

Патенты

40. Спичкин Ю. И. / Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства / Спичкин Ю.И., Пятаков А.П., Тишин А.М., **Зверев В.И.** // Патент РФ № 2563387. 2015.

41. Тишин А. М. / Способ лечения злокачественных новообразований с помощью магнитной гипертермии и фармацевтические композиции для применения в указанном способе / Тишин А.М., Пятаков А.П., Штиль А.А., Гунько Ю.К., **Зверев В.И**., Салахова Р.Т., Маркова А.А. // Патент РФ № 2633918. 2017.

42. Зверев В.И. / Устройство для физиотерапевтического магнитотеплового воздействия при профилактике, лечении и патологии проктологических заболеваний/ **Зверев В.И**., Тишин А.М., Зенков С.С. // Патент РФ № 2582977. 2016.

Список литературы

1. Указ Президента Российской Федерации от 01.12.2016 г. № 642, Президент России. http://kremlin.ru/acts/bank/41449.
2. R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 252 (2002) 370–374. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0.
3. M. Kallumadil, M. Tada, T. Nakagawa, M. Abe, P. Southern, Q.A. Pankhurst, Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 1509–1513. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.075.
4. A. Kitanovski, P.W. Egolf, Application of magnetic refrigeration and its assessment, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 777–781. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.11.078.
5. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, The Magnetocaloric Effect and its Applications, IOP Publishing, Bristol, 2003.
6. K.A. GschneidnerJr, V.K. Pecharsky, A.O. Tsokol, Recent developments in magnetocaloric materials, Rep. Prog. Phys. 68 (2005) 1479. https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/6/R04.

A7. N.A. Zarkevich, V.I. Zverev, Viable Materials with a Giant Magnetocaloric Effect, Crystals. 10 (2020) 815. https://doi.org/10.3390/cryst10090815.

8. Н.В. Мушников, Магнетизм и магнитные фазовые переходы : учебное пособие, Издательство Уральского университета, 2017. https://elar.urfu.ru/handle/10995/48961.

A9. A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, P.W. Egolf, A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating and cooling inside the human body, International Journal of Refrigeration. 68 (2016) 177–186. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2016.04.020.

A10. V. Zverev, A.M. Tishin, Magnetocaloric Effect: From Theory to Practice, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02813-7.

A11. V.I. Zverev, R.R. Gimaev, Magnetic Refrigeration Materials: Challenges and Future Perspectives, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2019. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11711-4.

A12. H. Zhang, R. Gimaev, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin, Review on the materials and devices for magnetic refrigeration in the temperature range of nitrogen and hydrogen liquefaction, Physica B: Condensed Matter. 558 (2019) 65–73. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.01.035.

A13. R. Gimaev, Y. Spichkin, B. Kovalev, K. Kamilov, V. Zverev, A. Tishin, Review on magnetic refrigeration devices based on HTSC materials, International Journal of Refrigeration. 100 (2019) 1–12. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2019.01.024.

A14. V.I. Zverev, A.M. Tishin, Complex behaviour of magnetization and magnetocaloric effect in low magnetic field in the vicinity of magnetic phase transitions., 3rd International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature. (n.d.). https://iifiir.org/en/fridoc/complex-behaviour-of-magnetization-and-magnetocaloric-effect-in-low-26205.

A15. V.I. Zverev, A.M. Tishin, M.D. Kuz'min, The maximum possible magnetocaloric ΔT effect, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 043907. https://doi.org/10.1063/1.3309769.

A16. V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, Y.I. Spichkin, V.I. Zverev, A.M. Tishin, Field dependence of the adiabatic temperature change in second order phase transition materials: Application to Gd, Journal of Applied Physics. 106 (2009) 103911. https://doi.org/10.1063/1.3261843.

A17. R.R. Gimaev, V.I. Zverev, V.D. Mello, Magnetic properties of single-crystalline terbium and holmium – Experiment and modeling, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 505 (2020) 166781. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166781.
A18. V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.S. Komlev, B.B. Kovalev, F.G. Queiroz, V.D. Mello, Magnetic properties of dysprosium – Experiment and modeling, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 524 (2021) 167593. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167593.
A19. V.I. Zverev, A.M. Tishin, A.S. Chernyshov, Y. Mudryk, K.A.G. Jr, V.K. Pecharsky, Magnetic and magnetothermal properties and the magnetic phase diagram of high purity single crystalline terbium along the easy magnetization direction, J. Phys.: Condens. Matter. 26 (2014) 066001. https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/6/066001.
A20. V.I. Zverev, A.M. Tishin, Z. Min, Y. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetic and magnetothermal properties, and the magnetic phase diagram of single-crystal holmium along the easy magnetization direction, J Phys Condens Matter. 27 (2015) 146002. https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/14/146002.
A21. V.I. Zverev, R.R. Gimaev, Explanation of relatively high values of the magnetic entropy change in single crystalline terbium, Physica B: Condensed Matter. 502 (2016) 187–189. https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.09.005.
A22. I.T.M. Usman, K.A. Yates, J.D. Moore, K. Morrison, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, T. Verhagen, J. Aarts, V.I. Zverev, J.W.A. Robinson, J.D.S. Witt, M.G. Blamire, L.F. Cohen, Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples, Phys. Rev. B. 83 (2011) 144518. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.144518.
A23. I.T.M. Usman, K.A. Yates, J.D. Moore, K. Morrison, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, T. Verhagen, J. Aarts, V.I. Zverev, J.W.A. Robinson, J.D.S. Witt, M.G. Blamire, L.F. Cohen, Erratum: Evidence for spin mixing in holmium thin film and crystal samples [Phys. Rev. B 83, 144518 (2011)], Phys. Rev. B. 84 (2011) 1?39904. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.139904.
A24. Д.И. Девятериков, В.В. Проглядо, В.Д. Жакетов, Ю.В. Никитенко, О.А. Кондратьев, Э.М. Пашаев, И.А. Субботин, В.И. Зверев, Е.А. Кравцов, В.В. Устинов, Влияние размерных эффектов на температуру Кюри в тонких пленках Dy и Ho, Физика Металлов И Металловедение. 122 (2021). https://doi.org/10.31857/S001532302105003X.
A25. R.R. Gimaev, A.S. Komlev, A.S. Davydov, B.B. Kovalev, V.I. Zverev, Magnetic and Electronic Properties of Heavy Lanthanides (Gd, Tb, Dy, Er, Ho, Tm), Crystals. 11 (2021) 82. https://doi.org/10.3390/cryst11020082.
A26. A.S. Komlev, R.R. Gimaev, A.S. Davydov, V.I. Zverev, The influence of chemical impurities on the properties of heavy rare-earth metals (Tb, Dy, Ho): Experimental and theoretical approaches, Materialia. 18 (2021) 101166. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101166.
27. K.A. Gschneidner, Metals, alloys and compounds-high purities do make a difference!, Journal of Alloys and Compounds. 193 (1993) 1–6. https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90293-V.
28. J. Jensen, A.R. Mackintosh, Novel magnetic phases in holmium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 104–107 (1992) 1481–1484. https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91421-O.
29. А.С. Андреенко, К.П. Белов, С.А. Никитин, А.М. Тишин, Магнитокалорические эффекты в редкоземельных магнетиках, Успехи Физических Наук. 158 (1989) 553–579.
30. С.А. Никитин, Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов, М.: Изд-во МГУ, 1989.
31. К.П. Белов, Магнитотепловые явления в редкоземельных магнетиках, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1990.

32. К.П. Белов, Белянчикова М.А., Левитин Р.З., С.А. Никитин, Редкоземельные ферро- и антиферромагнетики, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1965.
33. А.М. Тишин, Исследование магнитных, магнитотепловых и магнитоупругих свойств тяжелых редкоземельных металлов и их сплавов в области магнитного фазового переходов, дисс. д.ф.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, 1994.
34. В.Д. Бучельников, А.Н. Васильев, Электромагнитное возбуждение ультразвука в ферромагнетиках, Успехи физических наук. 162 (1992) 89–128.
35. А.Н. Васильев, В.Д. Бучельников, Т. Такаги, В.В. Ховайло, Э.И. Эстрин, Ферромагнетики с памятью формы, Успехи физических наук. 173 (2003) 577–608.
36. Звездин А.К., Матвеев В.М., Мухин А.А., Попов А.И., Редкоземельные ионы в магнитоупорядоченных кристаллах, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985.
37. К.П. Белов, Звездин А.К., Кадомцева А.М., Левитин Р.З., Ориентационные переходы в редкоземельных магнетиках, М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979.
38. A.N. Vasil'ev, A.D. Bozhko, V.V. Khovailo, I.E. Dikshtein, V.G. Shavrov, V.D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani, Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys Ni2+xMn1-xGa, Phys. Rev. B. 59 (1999) 1113–1120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1113.
39. V.V. Khovailo, T. Takagi, J. Tani, R.Z. Levitin, A.A. Cherechukin, M. Matsumoto, R. Note, Magnetic properties of Ni2.18Mn0.82Ga Heusler alloys with a coupled magnetostructural transition, Phys. Rev. B. 65 (2002) 092410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.092410.
A40. V.I. Zverev, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, Ya. Mudryk, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, The role of demagnetization factor in determining the 'true' value of the Curie temperature, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 323 (2011) 2453–2457. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.012.
A41. В.И. Зверев, Магнитные и магнитотепловые свойства гадолиния, тербия и гольмия в области магнитных фазовых переходов., дисс. к.ф.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012.
42. V.K. Pecharsky, Jr. Gschneidner K.A., Giant Magnetocaloric Effect in Gd5(Si2Ge2), Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4494–4497. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4494.
43. S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Large magnetocaloric effect in La(FexSi1−x)13 itinerant-electron metamagnetic compounds, Applied Physics Letters. 81 (2002) 1276–1278. https://doi.org/10.1063/1.1498148.
44. H. Wada, Y. Tanabe, Giant magnetocaloric effect of MnAs1−xSbx, Applied Physics Letters. 79 (2001) 3302–3304. https://doi.org/10.1063/1.1419048.
45. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, The magnetocaloric effect in Fe49Rh51 compound, Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics. 148 (1990) 363–366.
46. M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, G. Myalikgulyev, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, A.L. Tyurin, Alloys of the Fe-Rh system as a new class of working material for magnetic refrigerators, Cryogenics. 32 (1992) 867–872. https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90352-B.
47. S.A. Nikitin, M.P. Annaorazov, V.Yu. Bodriakov, A.L. Tyurin, Giant anomalies of the Young's modulus and internal friction of FeRh alloy above the AFM-FM transition point, Physics Letters A. 176 (1993) 275–278. https://doi.org/10.1016/0375-9601(93)91050-F.
48. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, M.P. Annaorazov, A.L. Tyurin, R.W. Myndyev, S.A. Akopyan, Giant elastocaloric effect in FeRh alloy, Physics Letters A. 171 (1992) 234–236. https://doi.org/10.1016/0375-9601(92)90432-L.
A49. E. Valiev, R. Gimaev, V. Zverev, K. Kamilov, A. Pyatakov, B. Kovalev, A. Tishin, Application of the exchange-striction model for the calculation of the FeRh alloys magnetic properties, Intermetallics. 108 (2019) 81–86. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.02.015.
A50. A.S. Komlev, D.Y. Karpenkov, D.A. Kiselev, T.S. Ilina, A. Chirkova, R.R. Gimaev, T. Usami, T. Taniyama, V.I. Zverev, N.S. Perov, Ferromagnetic phase nucleation and its

growth evolution in FeRh thin films, Journal of Alloys and Compounds. 874 (2021) 159924. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159924.
A51. C.F. Sánchez-Valdés, R.R. Gimaev, M. López-Cruz, J.L. Sánchez Llamazares, V.I. Zverev, A.M. Tishin, A.M.G. Carvalho, D.J.M. Aguiar, Y. Mudryk, V.K. Pecharsky, The effect of cooling rate on magnetothermal properties of Fe49Rh51, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 498 (2020) 166130. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166130.
A52. M.L. Arreguín-Hernández, C.F. Sánchez-Valdés, J.L.S. Llamazares, D. Ríos-Jara, V.K. Pecharsky, M.I. Blinov, V.N. Prudnikov, B.B. Kovalev, V.I. Zverev, A.M. Tishin, Magnetoelastic transition and magnetocaloric effect in induction melted Fe100−xRhx bulk alloys with x = 50, 51, Journal of Alloys and Compounds. 871 (2021) 159586. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159586.
A53. V.I. Zverev, A.M. Saletsky, R.R. Gimaev, A.M. Tishin, T. Miyanaga, J.B. Staunton, Influence of structural defects on the magnetocaloric effect in the vicinity of the first order magnetic transition in Fe50.4Rh49.6, Applied Physics Letters. 108 (2016) 192405. https://doi.org/10.1063/1.4949355.
A54. R.R. Gimaev, V.I. Zverev, A.M. Saletsky, A.M. Tishin, T. Miyanaga, J.B. Staunton, Peculiarities of the magnetocaloric effect in the vicinity of the ferromagnetic-antiferromagnetic transition in an iron-rhodium alloy, in: 2016: pp. 194–197. https://doi.org/10.18462/iir.thermag.2016.0163.
A55. Р.Р. Гимаев, А.А. Ваулин, А.Ф. Губкин, В.И. Зверев, Особенности магнитных и магнитотепловых свойств сплавов Fe–Rh в области фазового перехода антиферромагнетик–ферромагнетик, Физика Металлов И Металловедение. 121 (2020). https://doi.org/10.31857/S0015323020090041.
A56. M.J. Jiménez, A.S. Komlev, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, G.F. Cabeza, Electronic and thermoelectric properties of FeRh Pd-doped alloys: Ab initio study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 538 (2021) 168258. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168258.
A57. R. Gimaev, V. Zverev, Y. Spichkin, A. Tishin, T. Miyanaga, Peculiarities of the magnetocaloric effect in FeRh-based alloys in the vicinity of the first order magnetic phase transition, EPJ Web Conf. 185 (2018) 05008. https://doi.org/10.1051/epjconf/201818505008.
A58. V.I. Zverev, R.R. Gimaev, T. Miyanaga, A.A. Vaulin, A.F. Gubkin, B.B. Kovalev, A.M. dos Santos, E. Lovell, L.F. Cohen, N.A. Zarkevich, Peculiarities of the phase transformation dynamics in bulk FeRh based alloys from magnetic and structural measurements, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 522 (2021) 167560. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167560.
59. J. van der Zee, Heating the patient: a promising approach?, Annals of Oncology. 13 (2002) 1173–1184. https://doi.org/10.1093/annonc/mdf280.
A60. В.Н. Морозов, А.В. Белоусов, В.И. Зверев, А.А. Штиль, М.А. Колыванова, П.В. Кривошапкин, Перспективы Металлооксидных Нанорадиосенсибилизаторов: Влияние Элементного Состава Частиц И Характеристик Источников Излучения На Увеличение Поглощенной Дозы, Биофизика. 65 (2020). https://doi.org/10.31857/S0006302920040018.
A61. A.S. Davydov, A.V. Belousov, G.A. Krusanov, M.A. Kolyvanova, B.B. Kovalev, A.S. Komlev, P.V. Krivoshapkin, V.N. Morozov, V.I. Zverev, Promising magnetic nanoradiosensitizers for combination of tumor hyperthermia and x-ray therapy: Theoretical calculation, Journal of Applied Physics. 129 (2021) 033902. https://doi.org/10.1063/5.0032843.
A62. A.M. Tishin, A.A. Shtil, A.P. Pyatakov, V.I. Zverev, Developing Antitumor Magnetic Hyperthermia: Principles, Materials and Devices, Recent Patents on Anti-Cancer Drug Discovery. 11 (2016) 360–375.
A63. R.T. Salakhova, A.G. Vylegzhanin, E.A. Kashtanov, V.I. Zverev, R. Müller, F.D. de S. Pereira, V.A. Parfenov, V.A.M. V.a, E.A. Kritskaya, A.P. Pyatakov, V.K. Markov, A.Y.

Malyshev, K.I. Kamilov, A.M. Tishin, Frequency dependence of magnetothermal properties for magnetic fluid and magnetically functionalized implants, EPJ Web Conf. 185 (2018) 09003. https://doi.org/10.1051/epjconf/201818509003.
A64. I. Astefanoaei, R. Gimaev, V. Zverev, A. Stancu, Modelling of working parameters of Gd and FeRh nanoparticles for magnetic hyperthermia, Mater. Res. Express. 6 (2019) 125089. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5c4a.
A65. Y. Cao, Y. Yuan, Y. Shang, V.I. Zverev, R.R. Gimaev, R. Barua, R.L. Hadimani, L. Mei, G. Guo, H. Fu, Phase transition and magnetocaloric effect in particulate Fe-Rh alloys, J Mater Sci. 55 (2020) 13363–13371. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04921-y.
A66. V.A. Balanov, A.P. Kiseleva, E.F. Krivoshapkina, E.A. Kashtanov, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, P.V. Krivoshapkin, Synthesis of (Mn(1−x)Znx)Fe2O4 nanoparticles for magnetocaloric applications, J Sol-Gel Sci Technol. (2020). https://doi.org/10.1007/s10971-020-05237-8.
A67. А.М. Тишин, А.П. Пятаков, А.А. Штиль, Ю.К. Гунько, В.И. Зверев, Р.Т. Салахова, А.А. Маркова, Способ лечения злокачественных новообразований с помощью магнитной гипертермии и фармацевтические композиции для применения в указанном способе, RU2633918C2, 2017. https://patents.google.com/patent/RU2633918C2/en?oq=RU2633918.
A68. B. Pimentel, R.J. Caraballo-Vivas, N.R. Checca, V.I. Zverev, R.T. Salakhova, L.A. Makarova, A.P. Pyatakov, N.S. Perov, A.M. Tishin, A.A. Shtil, A.L. Rossi, M.S. Reis, Threshold heating temperature for magnetic hyperthermia: Controlling the heat exchange with the blocking temperature of magnetic nanoparticles, Journal of Solid State Chemistry. 260 (2018) 34–38. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.01.001.
A69. R.T. Salakhova, A.P. Pyatakov, V.I. Zverev, B. Pimentel, R.J.C. Vivas, L.A. Makarova, N.S. Perov, A.M. Tishin, A.A. Shtil, M.S. Reis, The frequency dependence of magnetic heating for La0.75Sr0.25MnO3 nanoparticles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 470 (2019) 38–40. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.126.
A70. M.C. Ferreira, B. Pimentel, V. Andrade, V. Zverev, R.R. Gimaev, A.S. Pomorov, A. Pyatakov, Y. Alekhina, A. Komlev, L. Makarova, N. Perov, M.S. Reis, Understanding the Dependence of Nanoparticles Magnetothermal Properties on Their Size for Hyperthermia Applications: A Case Study for La-Sr Manganites, Nanomaterials. 11 (2021) 1826. https://doi.org/10.3390/nano11071826.
A71. V.I. Zverev, A.P. Pyatakov, A.A. Shtil, A.M. Tishin, Novel applications of magnetic materials and technologies for medicine, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 459 (2018) 182–186. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.032.
A72. A.S. Komlev, R.R. Gimaev, V.I. Zverev, Smart magnetocaloric coatings for implants: Controlled drug release for targeted delivery, Physics Open. 7 (2021) 100063. https://doi.org/10.1016/j.physo.2021.100063.
A73. Ю.И. Спичкин, А.П. Пятаков, А.М. Тишин, В.И. Зверев, Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства, RU2563387C2, 2015. https://patents.google.com/patent/RU2563387C2/en?oq=RU2563387C2.
A74. Y.I. Spichkin, A.P. Pyatakov, A.M. Tishin, V.I. Zverev, A magnetic field controllable implantable device and a method of controlled drug release therefrom, GB2520960A, 2015. https://patents.google.com/patent/GB2520960A/en?oq=GB2520960.
75. A.M. Venter, P. de V. du Plessis, Neutron diffraction and ultrasonic studies of spin-slip structures in holmium, J. Phys.: Condens. Matter. 9 (1997) 5167–5191. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/24/015.
76. A. Chirkova, K.P. Skokov, L. Schultz, N.V. Baranov, O. Gutfleisch, T.G. Woodcock, Giant adiabatic temperature change in FeRh alloys evidenced by direct measurements under cyclic conditions, Acta Materialia. 106 (2016) 15–21. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.054.

77. R.M. Vieira, O. Eriksson, A. Bergman, H.C. Herper, High-throughput compatible approach for entropy estimation in magnetocaloric materials: FeRh as a test case, Journal of Alloys and Compounds. (2020) 157811. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157811.
78. Jr. K. A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric Materials, Annual Review of Materials Science. 30 (2000) 387–429. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.387.
79. A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetocaloric effect and heat capacity in the phase-transition region, Phys. Rev. B. 59 (1999) 503–511. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.503.
80. K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm, Recent Developments in Magnetic Refrigeration, in: Rare Earths '98, Trans Tech Publications, 1999: pp. 69–76. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.315-317.69.
81. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr, Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 200 (1999) 44–56. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00397-2.
82. K. Klinar, A. Kitanovski, Thermal control elements for caloric energy conversion, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 118 (2020) 109571. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109571.
83. N.A. Zarkevich, Electricity without Fuel, Journal of Energy and Power Technology. 2(1) (2020) 14. https://doi.org/10.21926/jept.2001001.
84. N. Tesla, Pyromagneto-Electric Generator, US428057A, 1890. https://patents.google.com/patent/US428057A/en.
85. P. Debye, Zur Theorie der spezifischen Wärmen, Annalen Der Physik. 344 (1912) 789–839. https://doi.org/10.1002/andp.19123441404.
86. A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik, Z. Physik. 47 (1928) 1–32. https://doi.org/10.1007/BF01391052.
87. J.C. Maxwell, Theory of Heat, Longmans, Green, and Company, 1872.
88. M.D. Kuz'min, A.M. Tishin, Magnetocaloric effect. Part 1: An introduction to various aspects of theory and practice, Cryogenics. 32 (1992) 545–558. https://doi.org/10.1016/0011-2275(92)90041-8.
89. X. Bohigas, J. Tejada, E. del Barco, X.X. Zhang, M. Sales, Tunable magnetocaloric effect in ceramic perovskites, Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 390–392. https://doi.org/10.1063/1.121844.
90. P.J. von Ranke, E.P. Nóbrega, I.G. de Oliveira, A.M. Gomes, R.S. Sarthour, Influence of the crystalline electrical field on the magnetocaloric effect in the series RNi_2 (R=Pr, Nd, Gd, Tb, Ho, Er), Phys. Rev. B. 63 (2001) 184406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.184406.
91. H. Wada, T. Asano, Effect of heat treatment on giant magnetocaloric properties of Mn1+δAs1−xSbx, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 290–291 (2005) 703–705. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.342.
92. A. de Campos, D.L. Rocco, A.M.G. Carvalho, L. Caron, A.A. Coelho, S. Gama, L.M. da Silva, F.C.G. Gandra, A.O. dos Santos, L.P. Cardoso, P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, Ambient pressure colossal magnetocaloric effect tuned by composition in Mn 1−x Fe x As, Nature Materials. 5 (2006) 802–804. https://doi.org/10.1038/nmat1732.
93. V.V. Sokolovskiy, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovaylo, S.V. Taskaev, P. Entel, Tuning magnetic exchange interactions to enhance magnetocaloric effect in Ni50Mn34In16 Heusler alloy: Monte Carlo and ab initio studies, International Journal of Refrigeration. 37 (2014) 273–280. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.05.017.
94. V.V. Khovailo, K. Oikawa, T. Abe, T. Takagi, Entropy change at the martensitic transformation in ferromagnetic shape memory alloys Ni2+xMn1−xGa, Journal of Applied Physics. 93 (2003) 8483–8485. https://doi.org/10.1063/1.1556218.
95. V.V. Khovailo, V.A. Chernenko, A.A. Cherechukin, T. Takagi, T. Abe, An efficient control of Curie temperature TC in Ni–Mn–Ga alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 272–276 (2004) 2067–2068. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.836.

96. V.V. Serikov, N.M. Kleinerman, A.V. Vershinin, N.V. Mushnikov, Mössbauer studies of the magnetic phase transition in La(Fe0.88SixAl0.12 − x)13 compounds, Phys. Metals Metallogr. 113 (2012) 855–861. https://doi.org/10.1134/S0031918X12090098.
97. J.M.D. Coey, K. Gallagher, V. Skumryev, Alternating current susceptibility of a gadolinium crystal, Journal of Applied Physics. 87 (2000) 7028–7030. https://doi.org/10.1063/1.372920.
98. Y.I. Spichkin, A.V. Derkach, A.M. Tishin, M.D. Kuz'min, A.S. Chernyshov, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Thermodynamic features of magnetization and magnetocaloric effect near the magnetic ordering temperature of Gd, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 316 (2007) e555–e557. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.017.
99. M.D. Kuz'min, A.S. Chernyshov, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.M. Tishin, Temperature dependence of the ferromagnetic order parameter in Gd, Tb, and Dy, Phys. Rev. B. 73 (2006) 132403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.132403.
100. M.E. Wood, W.H. Potter, General analysis of magnetic refrigeration and its optimization using a new concept: maximization of refrigerant capacity, Cryogenics. 25 (1985) 667–683. https://doi.org/10.1016/0011-2275(85)90187-0.
101. O.K. Rice, Thermodynamics of Phase Transitions in Compressible Solid Lattices, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1535–1544. https://doi.org/10.1063/1.1740453.
102. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, A.O. Pecharsky, A.M. Tishin, Thermodynamics of the magnetocaloric effect, Phys. Rev. B. 64 (2001) 144406. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.144406.
103. A.M. Tishin, Magnetocaloric effect in the vicinity of magnetic phase transition, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 184 (1998) 62–66. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)01113-X.
104. A.S. Chernyshov, A.O. Tsokol, A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium, Phys. Rev. B. 71 (2005) 184410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184410.
105. M.D. Kuz'min, Landau-type parametrization of the equation of state of a ferromagnet, Phys. Rev. B. 77 (2008) 184431. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.184431.
106. R.E. Skochdopole, M. Griffel, F.H. Spedding, Heat Capacity of Erbium from 15 to 320°K, J. Chem. Phys. 23 (1955) 2258–2263. https://doi.org/10.1063/1.1740734.
107. C.B. Zimm, J.A. Barclay, H.H. Harkness, G.F. Green, W.G. Patton, Magnetocaloric effect in thulium, Cryogenics. 29 (1989) 937–938. https://doi.org/10.1016/0011-2275(89)90210-5.
108. В.Л. Гинзбург, О поведении ферромагнетиков вблизи точки Кюри, ЖЭТФ. 17 (1947) 833–836.
109. L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statistical Physics, Part 1, 3rd ed., Butterworth-Heinemann, UK, 1980.
110. N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, Shape-Memory Transformations of NiTi: Minimum-Energy Pathways between Austenite, Martensites, and Kinetically Limited Intermediate States, Phys. Rev. Lett. 113 (2014) 265701. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.265701.
111. N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, Stable atomic structure of NiTi austenite, Phys. Rev. B. 90 (2014) 060102. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.060102.
112. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, The magnetocaloric effect in Fe49Rh51 compound, Physics Letters A. 148 (1990) 363–366. https://doi.org/10.1016/0375-9601(90)90819-A.
113. M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, Giant volume magnetostriction in the FeRh alloy, Phys. Rev. B. 50 (1994) 4196–4199. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.4196.

114. P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, C. Marquina, A. del Moral, J. Galibert, M. Iqbal, S. Askenazy, Giant room-temperature magnetoresistance in the FeRh alloy, Applied Physics Letters. 66 (1995) 3061–3063. https://doi.org/10.1063/1.114278.
115. J.S. Kouvel, C.C. Hartelius, Anomalous Magnetic Moments and Transformations in the Ordered Alloy FeRh, Journal of Applied Physics. 33 (1962) 1343–1344. https://doi.org/10.1063/1.1728721.
116. L. Morellon, J. Blasco, P.A. Algarabel, M.R. Ibarra, Nature of the first-order antiferromagnetic-ferromagnetic transition in the Ge-rich magnetocaloric compounds Gd5(SixGe1-x)4, Phys. Rev. B. 62 (2000) 1022–1026. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1022.
117. F. Hu, F. Shen, J. Hao, Y. Liu, J. Wang, J. Sun, B. Shen, Negative Thermal Expansion in the Materials With Giant Magnetocaloric Effect, Front. Chem. 6 (2018). https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00438.
118. J. Zhang, Z. Zheng, G. Shan, S. Bobev, C.H. Shek, Abnormal thermal expansion, multiple transitions, magnetocaloric effect, and electronic structure of Gd6Co4.85, Journal of Applied Physics. 118 (2015) 133903. https://doi.org/10.1063/1.4931982.
119. E. du Tremolet de Lacheisserie, Magnetic properties and critical behaviour of GdAl2: Thermal expansion, magnetization, magnetostriction and magnetocaloric effect, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 73 (1988) 289–298. https://doi.org/10.1016/0304-8853(88)90094-7.
120. B. Owens-Baird, J.P.S. Sousa, Y. Ziouani, D.Y. Petrovykh, N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, Y.V. Kolen'ko, K. Kovnir, Crystallographic facet selective HER catalysis: exemplified in FeP and NiP2 single crystals, Chem. Sci. 11 (2020) 5007–5016. https://doi.org/10.1039/D0SC00676A.
121. B.K. Ponomarev, Investigation of the antiferro-ferromagnetism transition in an FeRh alloy in a pulsed magnetic field up to 300 kOe, JETP. 36 (1973) 105.
122. A.I. Zakharov, A.M. Kadomtseva, R.Z. Levitin, E.G. Ponyatovskii, Magnetic and magnetoelastic properties of a metamagnetic Fe–Rh alloy, Sov. Phys. JETP. 19 (1964) 1348–1353.
123. G. Shirane, R. Nathans, C.W. Chen, Magnetic Moments and Unpaired Spin Densities in the Fe-Rh Alloys, Phys. Rev. 134 (1964) A1547–A1553. https://doi.org/10.1103/PhysRev.134.A1547.
124. M.P. Annaorazov, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, A.K. Dovletov, Anomalously high entropy change in FeRh alloy, Journal of Applied Physics. 79 (1996) 1689–1695. https://doi.org/10.1063/1.360955.
125. N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky, High-throughput search for caloric materials: the CaloriCool approach, J. Phys. D: Appl. Phys. 51 (2017) 024002. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa9bd0.
126. A.K. Pathak, Y. Mudryk, D. Oleksandr, V.K. Pecharsky, Modified La-Fe-Si magnetocaloric alloys, US20190272933A1, 2019.
127. H.N. Bez, A. Biswas, A.K. Pathak, Y. Mudryk, N.A. Zarkevich, V. Balema, V.K. Pecharsky, Highly tunable, inexpensive and easily fabricated magnetocaloric materials, US20190214169A1, 2019.
128. S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, Phys. Rev. B. 57 (1998) 3478–3490. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478.
129. Q.Y. Dong, K.Y. Hou, X.Q. Zhang, L. Su, L.C. Wang, Y.J. Ke, H.T. Yan, Z.H. Cheng, Giant reversible magnetocaloric effect in antiferromagnetic rare-earth cobaltite GdCoO3, Journal of Applied Physics. 127 (2020) 033904. https://doi.org/10.1063/1.5132864.
130. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, S.Y. Dan'kov, A.M. Tishin, Magnetocaloric Properties of Gd3Al2, in: Cryocoolers 10, Springer, Boston, MA, 2002: pp. 639–645. https://doi.org/10.1007/0-306-47090-X_76.

131. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Gd-Zn Alloys as Active Magnetic Regenerator Materials for Magnetic Refrigeration, in: R.G. Ross (Ed.), Cryocoolers 10, Springer US, Boston, MA, 2002: pp. 629–637. https://doi.org/10.1007/0-306-47090-X_75.
132. T. Samanta, I. Dubenko, A. Quetz, S. Stadler, N. Ali, Giant magnetocaloric effects near room temperature in Mn1 − xCuxCoGe, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 242405. https://doi.org/10.1063/1.4770379.
133. J. Liu, Y. Gong, G. Xu, G. Peng, I.A. Shah, N. ul Hassan, F. Xu, Realization of magnetostructural coupling by modifying structural transitions in MnNiSi-CoNiGe system with a wide Curie-temperature window, Scientific Reports. 6 (2016) 23386. https://doi.org/10.1038/srep23386.
134. A. Giguère, M. Foldeaki, B. Ravi Gopal, R. Chahine, T.K. Bose, A. Frydman, J.A. Barclay, Direct Measurement of the ``Giant'' Adiabatic Temperature Change in Gd5Si2Ge2, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 2262–2265. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2262.
135. A.O. Pecharsky, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, The giant magnetocaloric effect of optimally prepared Gd5Si2Ge2, Journal of Applied Physics. 93 (2003) 4722–4728. https://doi.org/10.1063/1.1558210.
136. X. Zhou, W. Li, H.P. Kunkel, G. Williams, A criterion for enhancing the giant magnetocaloric effect: (Ni–Mn–Ga)—a promising new system for magnetic refrigeration, J. Phys.: Condens. Matter. 16 (2004) L39–L44. https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/6/L02.
137. M. Pasquale, C.P. Sasso, L.H. Lewis, L. Giudici, T. Lograsso, D. Schlagel, Magnetostructural transition and magnetocaloric effect in Ni55Mn20Ga25 single crystals, Phys. Rev. B. 72 (2005) 094435. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094435.
138. H. Wada, T. Morikawa, K. Taniguchi, T. Shibata, Y. Yamada, Y. Akishige, Giant magnetocaloric effect of MnAs1−xSbx in the vicinity of first-order magnetic transition, Physica B: Condensed Matter. 328 (2003) 114–116. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01822-7.
139. P.J. von Ranke, N.A. de Oliveira, S. Gama, Theoretical investigations on giant magnetocaloric effect in MnAs1−xSbx, Physics Letters A. 320 (2004) 302–306. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2003.10.067.
140. Y.Q. Zhang, Z.D. Zhang, Giant magnetoresistance and magnetocaloric effects of the Mn1.82V0.18Sb compound, Journal of Alloys and Compounds. 365 (2004) 35–38. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00643-1.
141. A. Fujita, S. Fujieda, Y. Hasegawa, K. Fukamichi, Itinerant-electron metamagnetic transition and large magnetocaloric effects in La(FexSi1-x)13 compounds and their hydrides, Phys. Rev. B. 67 (2003) 104416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.104416.
142. S. Fujieda, A. Fujita, K. Fukamichi, Large magnetocaloric effects in NaZn13-type La(FexSi1−x)13 compounds and their hydrides composed of icosahedral clusters, Sci. Technol. Adv. Mater. 4 (2003) 339. https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.07.002.
143. A. Terwey, M.E. Gruner, W. Keune, J. Landers, S. Salamon, B. Eggert, K. Ollefs, V. Brabänder, I. Radulov, K. Skokov, T. Faske, M.Y. Hu, J. Zhao, E.E. Alp, C. Giacobbe, O. Gutfleisch, H. Wende, Influence of hydrogenation on the vibrational density of states of magnetocaloric LaFe11.4Si1.6H1.6, Phys. Rev. B. 101 (2020) 064415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.064415.
144. J.C. Debnath, R. Zeng, J.H. Kim, P. Shamba, S.X. Dou, Reduction of hysteresis loss in LaFe11.7Si1.3Hx hydrides with significant magnetocaloric effects, Appl. Phys. A. 106 (2012) 245–250. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6571-1.
145. H. Neves Bez, A.K. Pathak, A. Biswas, N. Zarkevich, V. Balema, Y. Mudryk, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky, Giant enhancement of the magnetocaloric response in Ni–Co–Mn–Ti by rapid solidification, Acta Materialia. 173 (2019) 225–230. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.004.

146. A. Biswas, A.K. Pathak, N.A. Zarkevich, X. Liu, Y. Mudryk, V. Balema, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky, Designed materials with the giant magnetocaloric effect near room temperature, Acta Materialia. 180 (2019) 341–348. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.023.
147. J.L. Yan, Z.Z. Li, X. Chen, K.W. Zhou, S.X. Shen, H.B. Zhou, Martensitic transition and magnetocaloric properties in Ni45Mn44−xFexSn11 alloys, Journal of Alloys and Compounds. 506 (2010) 516–519. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.076.
148. T. Gottschall, K.P. Skokov, R. Burriel, O. Gutfleisch, On the S(T) diagram of magnetocaloric materials with first-order transition: Kinetic and cyclic effects of Heusler alloys, Acta Materialia. 107 (2016) 1–8. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.052.
149. T. Gottschall, K.P. Skokov, B. Frincu, O. Gutfleisch, Large reversible magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 021901. https://doi.org/10.1063/1.4905371.
150. T. Gottschall, K.P. Skokov, M. Fries, A. Taubel, I. Radulov, F. Scheibel, D. Benke, S. Riegg, O. Gutfleisch, Making a Cool Choice: The Materials Library of Magnetic Refrigeration, Advanced Energy Materials. 9 (2019) 1901322. https://doi.org/10.1002/aenm.201901322.
151. I.V. Medvedeva, A.A. Ganin, Ye.V. Shcherbakova, A.S. Yermolenko, Yu.S. Bersenev, Magnetic phase transitions in the system La(Fe,Co,Ai)13 at high pressures, Journal of Alloys and Compounds. 178 (1992) 403–412. https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90281-D.
152. H. Feng-xia, S. Bao-gen, S. Ji-rong, Z. Xi-xiang, Great magnetic entropy change in La(Fe, M) 13 (M =Si, Al) with Co doping, Chinese Phys. 9 (2000) 550. https://doi.org/10.1088/1009-1963/9/7/016.
153. F. Hu, B. Shen, J. Sun, Z. Cheng, G. Rao, X. Zhang, Influence of negative lattice expansion and metamagnetic transition on magnetic entropy change in the compound LaFe11.4Si1.6, Applied Physics Letters. 78 (2001) 3675–3677. https://doi.org/10.1063/1.1375836.
154. B.G. Shen, J.R. Sun, F.X. Hu, H.W. Zhang, Z.H. Cheng, Recent Progress in Exploring Magnetocaloric Materials, Advanced Materials. 21 (2009) 4545–4564. https://doi.org/10.1002/adma.200901072.
155. M. Ilyn, A.M. Tishin, F.X. Hu, J. Gao, J.R. Sun, B.G. Shen, Magnetocaloric properties of the LaFe11.7Si1.3 and LaFe11.2Co0.7Si1.1 systems, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 290–291 (2005) 712–714. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.345.
156. F.X. Hu, J. Gao, X.L. Qian, M. Ilyn, A.M. Tishin, J.R. Sun, B.G. Shen, Magnetocaloric effect in itinerant electron metamagnetic systems La(Fe1−xCox)11.9Si1.1, Journal of Applied Physics. 97 (2005) 10M303. https://doi.org/10.1063/1.1847071.
157. Y.I. Spichkin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Preparation, crystal structure, magnetic and magnetothermal properties of (GdxR5−x)Si4, where R=Pr and Tb, alloys, Journal of Applied Physics. 89 (2001) 1738–1745. https://doi.org/10.1063/1.1335821.
158. G.V. Brown, Magnetic heat pumping near room temperature, Journal of Applied Physics. 47 (1976) 3673–3680. https://doi.org/10.1063/1.323176.
159. T. Gottschall, M.D. Kuz'min, K.P. Skokov, Y. Skourski, M. Fries, O. Gutfleisch, M.G. Zavareh, D.L. Schlagel, Y. Mudryk, V. Pecharsky, J. Wosnitza, Magnetocaloric effect of gadolinium in high magnetic fields, Phys. Rev. B. 99 (2019) 134429. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.134429.
160. S. Pandey, A. Quetz, A. Aryal, I. Dubenko, M. Blinov, I. Rodionov, V. Prudnikov, D. Mazumdar, A. Granovsky, S. Stadler, N. Ali, Giant field-induced adiabatic temperature changes in In-based off-stoichiometric Heusler alloys, Journal of Applied Physics. 121 (2017) 133901. https://doi.org/10.1063/1.4979475.
161. V. Sokolovskiy, O. Miroshkina, M. Zagrebin, V. Buchelnikov, Prediction of giant magnetocaloric effect in Ni40Co10Mn36Al14 Heusler alloys: An insight from ab initio and Monte Carlo calculations, Journal of Applied Physics. 127 (2020) 163901. https://doi.org/10.1063/5.0003264.

162. F.S. Liu, Q.B. Wang, S.P. Li, W.Q. Ao, J.Q. Li, The martensitic transition and magnetocaloric properties of Ni51Mn49−xSnx, Physica B: Condensed Matter. 412 (2013) 74–78. https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.12.024.
163. A. Quetz, Y.S. Koshkid'ko, I. Titov, I. Rodionov, S. Pandey, A. Aryal, P.J. Ibarra-Gaytan, V. Prudnikov, A. Granovsky, I. Dubenko, T. Samanta, J. Cwik, J.L. Sánchez Llamazares, S. Stadler, E. Lähderanta, N. Ali, Giant reversible inverse magnetocaloric effects in Ni50Mn35In15 Heusler alloys, Journal of Alloys and Compounds. 683 (2016) 139–142. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.106.
164. E.T. Dilmieva, Y.S. KoshkidKo, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, V.V. Khovaylo, M.V. Lyange, J. Cwik, L. Gonzalez-Legarreta, H. Blanca Grande, Research of Magnetocaloric Effect For Ni-Mn-In-Co Heusler Alloys by the Direct Methods in Magnetic Fields Up to 14 T, IEEE Transactions on Magnetics. 53 (2017) 1–5. https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2702577.
165. V.D. Buchelnikov, V.V. Sokolovskiy, S.V. Taskaev, V.V. Khovaylo, Monte Carlo calculations of the phase transformations and the magnetocaloric properties in Heusler Ni–Mn–Ga alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 322 (2010) 1597–1600. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.012.
166. P. Entel, V.D. Buchelnikov, V.V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann, Modelling the phase diagram of magnetic shape memory Heusler alloys, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 865–889. https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S13.
167. M. Phejar, V. Paul-Boncour, L. Bessais, Structural and magnetic properties of magnetocaloric LaFe13–xSix compounds synthesized by high energy ball-milling, Intermetallics. 18 (2010) 2301–2307. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.07.022.
168. Y. Chen, F. Wang, B. Shen, J. Sun, G. Wang, F. Hu, Z. Cheng, T. Zhu, Effects of carbon on magnetic properties and magnetic entropy change of the LaFe11.5Si1.5 compound, Journal of Applied Physics. 93 (2003) 6981–6983. https://doi.org/10.1063/1.1558658.
169. J.S. Amaral, V.S. Amaral, Disorder effects in giant magnetocaloric materials, Physica Status Solidi (a). 211 (2014) 971–974. https://doi.org/10.1002/pssa.201300749.
170. O. Gutfleisch, T. Gottschall, M. Fries, D. Benke, I. Radulov, K.P. Skokov, H. Wende, M. Gruner, M. Acet, P. Entel, M. Farle, Mastering hysteresis in magnetocaloric materials, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 374 (2016) 20150308. https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0308.
171. F. Guillou, A.K. Pathak, D. Paudyal, Y. Mudryk, F. Wilhelm, A. Rogalev, V.K. Pecharsky, Non-hysteretic first-order phase transition with large latent heat and giant low-field magnetocaloric effect, Nature Communications. 9 (2018) 2925. https://doi.org/10.1038/s41467-018-05268-4.
172. A. Biswas, N.A. Zarkevich, A.K. Pathak, O. Dolotko, I.Z. Hlova, A.V. Smirnov, Y. Mudryk, D.D. Johnson, V.K. Pecharsky, First-order magnetic phase transition in Pr2In with negligible thermomagnetic hysteresis, Phys. Rev. B. 101 (2020) 224402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.224402.
173. I. Niknia, P.V. Trevizoli, T.V. Christiaanse, P. Govindappa, R. Teyber, A. Rowe, Material screening metrics and optimal performance of an active magnetic regenerator, Journal of Applied Physics. 121 (2017) 064902. https://doi.org/10.1063/1.4975833.
174. V. Franco, A. Conde, J.M. Romero-Enrique, J.S. Blázquez, A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations, J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 285207. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/28/285207.
175. V. Franco, J.S. Blázquez, A. Conde, Field dependence of the magnetocaloric effect in materials with a second order phase transition: A master curve for the magnetic entropy change, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 222512. https://doi.org/10.1063/1.2399361.
176. А.М. Тишин (RU), А.М. Тишин, В. Франко-Гарсия (ES), В. Франко-Гарсия, А. Конде-Амиано (ES), А. Конде-Амиано, Ю.И. Спичкин (RU), Ю.И. Спичкин, И.Н. Зубков

(RU), И.Н. Зубков, Способ определения полевых и температурных зависимостей величины адиабатического изменения температуры с помощью универсальной кривой, RU2442975C2, 2012. https://patents.google.com/patent/RU2442975C2/ru?oq=ru2442975.
177. R. Krasnow, H.E. Stanley, Specific-Heat Scaling Functions for Ising and Heisenberg Models and Comparison with Experiments on Nickel, Phys. Rev. B. 8 (1973) 332–338. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.332.
178. Y.I. Spichkin, A.M. Tishin, D.B. Kopeliovich, A.Y. Malyshev, Direct measurements of the magnetocaloric effect: realization and results, in: Third IIF-IIR International Conference on Magnetic Refrigeration at Room Temperature (Thermag III), Des Moines, Iowa, USA, 2009: pp. 175–180.
179. Y.I. Spichkin, R.R. Gimaev, Experimental methods of the magnetocaloric effect studies, International Journal of Refrigeration. 37 (2014) 230–236. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.09.018.
180. H. Oesterreicher, F.T. Parker, Magnetic cooling near Curie temperatures above 300 K, Journal of Applied Physics. 55 (1984) 4334–4338. https://doi.org/10.1063/1.333046.
181. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?, International Journal of Refrigeration. 29 (2006) 1239–1249. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2006.03.020.
182. Q.Y. Dong, H.W. Zhang, J.R. Sun, B.G. Shen, V. Franco, A phenomenological fitting curve for the magnetocaloric effect of materials with a second-order phase transition, Journal of Applied Physics. 103 (2008) 116101. https://doi.org/10.1063/1.2913166.
183. Á. Díaz-García, J.Y. Law, P. Gębara, V. Franco, Phase Deconvolution of Multiphasic Materials by the Universal Scaling of the Magnetocaloric Effect, JOM. 72 (2020) 2845–2852. https://doi.org/10.1007/s11837-020-04251-z.
184. R. Gimaev, D. Kopeliovich, Y. Spichkin, A. Tishin, Measurements of the magnetic and magnetothermal properties of heavy rare earths, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 459 (2018) 215–220. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.11.018.
185. V. Franco, A. Conde, Scaling laws for the magnetocaloric effect in second order phase transitions: From physics to applications for the characterization of materials, International Journal of Refrigeration. 33 (2010) 465–473. https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2009.12.019.
186. P. de V.D. Plessis, A.M. Venter, G.H.F. Brits, Neutron diffraction and ultrasonic studies of the helical implies/implied by paramagnetic phase transition in dysprosium and holmium, J. Phys.: Condens. Matter. 7 (1995) 9863–9882. https://doi.org/10.1088/0953-8984/7/50/020.
187. F.L. Lederman, M.B. Salamon, Critical behavior of the specific heat of dysprosium near the néel temperature, Solid State Communications. 15 (1974) 1373–1376. https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)91383-0.
188. K.D. Jayasuriya, S.J. Campbell, A.M. Stewart, Magnetic transitions in dysprosium: A specific-heat study, Phys. Rev. B. 31 (1985) 6032–6046. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6032.
189. A.S. Chernyshov, A.O. Tsokol, A.M. Tishin, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Magnetic and magnetocaloric properties and the magnetic phase diagram of single-crystal dysprosium, Phys. Rev. B. 71 (2005) 184410. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.184410.
190. С.В. Вонсовский, Магнетизм : магнитные свойства диа-, пара-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков, Москва : Наука, 1971.
191. H. Miwa, K. Yosida, Magnetic Ordering in the Rare-Earth Metals with More than Half-Filled 4f Shells, Prog Theor Phys. 26 (1961) 693–721. https://doi.org/10.1143/PTP.26.693.
192. Y. Kitano, T. Nagamiya, Magnetization Process of a Screw Spin System. II, Prog Theor Phys. 31 (1964) 1–43. https://doi.org/10.1143/PTP.31.1.

193. T. Nagamiya, K. Nagata, Y. Kitano, Magnetization Process of a Screw Spin System, Prog Theor Phys. 27 (1962) 1253–1271. https://doi.org/10.1143/PTP.27.1253.
194. B.R. Cooper, R.J. Elliott, S.J. Nettel, H. Suhl, Theory of Magnetic Resonance in the Heavy Rare-Earth Metals, Phys. Rev. 127 (1962) 57–68. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.57.
195. T.A. Kaplan, Some Effects of Anisotropy on Spiral Spin-Configurations with Application to Rare-Earth Metals, Phys. Rev. 124 (1961) 329–339. https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.329.
196. K. Yosida, A. Watabe, Fermi Surfaces and Spin Structures in Heavy Rare-Earth Metals, Prog Theor Phys. 28 (1962) 361–370. https://doi.org/10.1143/PTP.28.361.
197. K.M. Döbrich, A. Bostwick, J.L. McChesney, K. Rossnagel, E. Rotenberg, G. Kaindl, Fermi-Surface Topology and Helical Antiferromagnetism in Heavy Lanthanide Metals, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 246401. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.246401.
198. K.M. Döbrich, A. Bostwick, E. Rotenberg, G. Kaindl, Change of the Fermi surface of Gd metal upon magnetic ordering as seen via angle-resolved photoelectron spectroscopy, Phys. Rev. B. 81 (2010) 012401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.012401.
199. I.D. Hughes, M. Däne, A. Ernst, W. Hergert, M. Lüders, J. Poulter, J.B. Staunton, A. Svane, Z. Szotek, W.M. Temmerman, Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements, Nature. 446 (2007) 650–653. https://doi.org/10.1038/nature05668.
200. I.L.M. Locht, Y.O. Kvashnin, D.C.M. Rodrigues, M. Pereiro, A. Bergman, L. Bergqvist, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, A. Delin, A.B. Klautau, B. Johansson, I. Di Marco, O. Eriksson, Standard model of the rare earths analyzed from the Hubbard I approximation, Phys. Rev. B. 94 (2016) 085137. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.085137.
201. E. Mendive-Tapia, J.B. Staunton, Theory of Magnetic Ordering in the Heavy Rare Earths: Ab Initio Electronic Origin of Pair- and Four-Spin Interactions, Phys. Rev. Lett. 118 (2017) 197202. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.197202.
202. E. Mendive-Tapia, J.B. Staunton, Caloric effects around phase transitions in magnetic materials described by ab initio theory: The electronic glue and fluctuating local moments, Journal of Applied Physics. 127 (2020) 113903. https://doi.org/10.1063/5.0003243.
203. E.M. Tapia, Ab initio Theory of Magnetic Ordering: Electronic Origin of Pair- and Multi-Spin Interactions, Springer International Publishing, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-37238-5.
204. F.H. Spedding, J.J. Hanak, A.H. Daane, High temperature allotropy and thermal expansion of the rare-earth metals, Journal of the Less Common Metals. 3 (1961) 110–124. https://doi.org/10.1016/0022-5088(61)90003-0.
205. F.H. Spedding, A.H. Daane, K.W. Herrmann, The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals, Acta Cryst. 9 (1956) 559–563. https://doi.org/10.1107/S0365110X5600156X.
206. J.R. Banister, S. Legvold, F.H. Spedding, Structure of Gd, Dy, and Er at Low Temperatures, Phys. Rev. 94 (1954) 1140–1142. https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1140.
207. F. Barson, S. Legvold, F.H. Spedding, Thermal Expansion of Rare Earth Metals, Phys. Rev. 105 (1957) 418–424. https://doi.org/10.1103/PhysRev.105.418.
208. D.R. Behrendt, S. Legvold, F.H. Spedding, Magnetic Properties of Dysprosium Single Crystals, Phys. Rev. 109 (1958) 1544–1547. https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1544.
209. J.F. Elliott, S. Legvold, F.H. Spedding, Some Magnetic Properties of Gadolinium Metal, Phys. Rev. 91 (1953) 28–30. https://doi.org/10.1103/PhysRev.91.28.
210. B.C. Gerstein, M. Griffel, L.D. Jennings, R.E. Miller, R.E. Skochdopole, F.H. Spedding, Heat Capacity of Holmium from 15 to 300°K, J. Chem. Phys. 27 (1957) 394–399. https://doi.org/10.1063/1.1743734.
211. R.W. Green, S. Legvold, F.H. Spedding, Magnetization and Electrical Resistivity of Erbium Single Crystals, Phys. Rev. 122 (1961) 827–830. https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.827.
212. B.L. Rhodes, S. Legvold, F.H. Spedding, Magnetic Properties of Holmium and Thulium Metals, Phys. Rev. 109 (1958) 1547–1550. https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1547.

213. L.D. Jennings, R.M. Stanton, F.H. Spedding, Heat Capacity of Terbium from 15 to 350°K, J. Chem. Phys. 27 (1957) 909–913. https://doi.org/10.1063/1.1743878.
214. K.N.R. Taylor, K.N.R. Taylor, M.I. Darby, Physics of Rare Earth Solids, Chapman and Hall, 1972.
215. S. Methfessel, D.C. Mattis, Magnetic Semiconductors, Springer, 1968.
216. С.В. Вонсовский, Е.А. Туров, Об обменном взаимодействии валентных и внутренних электронов в кристаллах (s-d-обменная модель переходных кристаллов), ЖЭТФ. 24 (1953) 419–428.
217. I.E. Dzyaloshinskii, Character of phase transitions to a helical or sinusoidal state in magnetic materials, Sov. Phys. JETP. 45 (1977) 1014–1022.
218. I.E. Dzyaloshinskii, The Theory of Helicoidal Structures in Antiferromagnets. II. Metals, Sov. Phys. JETP. 20 (1965) 223–231.
219. W.E. Evenson, S.H. Liu, Theory of Magnetic Ordering in the Heavy Rare Earths, Phys. Rev. 178 (1969) 783–794. https://doi.org/10.1103/PhysRev.178.783.
220. W.E. Evenson, S.H. Liu, Generalized Susceptibilities and Magnetic Ordering of Heavy Rare Earths, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 432–434. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.432.
221. S.C. Keeton, T.L. Loucks, Electronic Structure of Rare-Earth Metals. I. Relativistic Augmented-Plane-Wave Calculations, Phys. Rev. 168 (1968) 672–678. https://doi.org/10.1103/PhysRev.168.672.
222. R.J. Elliott, F.A. Wedgwood, The temperature dependence of magnetic ordering in the heavy rare earth metals, Proc. Phys. Soc. 84 (1964) 63–75. https://doi.org/10.1088/0370-1328/84/1/310.
223. J.-B. Lu, D.C. Cantu, M.-T. Nguyen, J. Li, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, Norm-Conserving Pseudopotentials and Basis Sets To Explore Lanthanide Chemistry in Complex Environments, J. Chem. Theory Comput. 15 (2019) 5987–5997. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.9b00553.
224. J.-B. Lu, D.C. Cantu, M.-T. Nguyen, J. Li, V.-A. Glezakou, R. Rousseau, Correction to Norm-Conserving Pseudopotentials and Basis Sets To Explore Lanthanide Chemistry in Complex Environments, J. Chem. Theory Comput. 16 (2020) 4754–4754. https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00553.
225. J.B. Jensen, A.R. Mackintosh, Rare Earth Magnetism. Structures and Excitations, Clarendon Press, Oxford, 1991.
226. J. Enkovaara, C. Rostgaard, J.J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H.A. Hansen, H.H. Kristoffersen, M. Kuisma, A.H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P.G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N.A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G.A. Tritsaris, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G.K.H. Madsen, R.M. Nieminen, J.K. Nørskov, M. Puska, T.T. Rantala, J. Schiøtz, K.S. Thygesen, K.W. Jacobsen, Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method, J. Phys.: Condens. Matter. 22 (2010) 253202. https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/25/253202.
227. G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 59 (1999) 1758–1775. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758.
228. G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, Phys. Rev. B. 64 (2001) 195134. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134.
229. J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B. 23 (1981) 5048–5079. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048.
230. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, Phys. Rev. B. 13 (1976) 5188–5192. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188.
231. Е.И. Кондорский, Зонная теория магнетизма, М.: Изд-во МГУ, 1977.

232. P. Kurz, G. Bihlmayer, S. Blügel, Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface, J. Phys.: Condens. Matter. 14 (2002) 6353–6371. https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/25/305.
233. E.A. Tereshina, S. Khmelevskyi, G. Politova, T. Kaminskaya, H. Drulis, I.S. Tereshina, Magnetic ordering temperature of nanocrystalline Gd: enhancement of magnetic interactions via hydrogenation-induced “negative” pressure, Scientific Reports. 6 (2016) srep22553. https://doi.org/10.1038/srep22553.
234. J. Sticht, J. Kübler, Electronic structure of ferromagnetic Gd, Solid State Communications. 53 (1985) 529–532. https://doi.org/10.1016/0038-1098(85)90184-X.
235. A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators, Phys. Rev. B. 52 (1995) R5467–R5470. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R5467.
236. B.N. Harmon, V.P. Antropov, A.I. Liechtenstein, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, Calculation of magneto-optical properties for 4f systems: LSDA + Hubbard U results, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 56 (1995) 1521–1524. https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00122-0.
237. E.R. Ylvisaker, W.E. Pickett, K. Koepernik, Anisotropy and magnetism in the LSDA+U method, Phys. Rev. B. 79 (2009) 035103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035103.
238. M. Steinbrecher, A. Sonntag, M. dos S. Dias, M. Bouhassoune, S. Lounis, J. Wiebe, R. Wiesendanger, A.A. Khajetoorians, Absence of a spin-signature from a single Ho adatom as probed by spin-sensitive tunneling, Nature Communications. 7 (2016) 10454. https://doi.org/10.1038/ncomms10454.
239. T. Miyamachi, T. Schuh, T. Märkl, C. Bresch, T. Balashov, A. Stöhr, C. Karlewski, S. André, M. Marthaler, M. Hoffmann, M. Geilhufe, S. Ostanin, W. Hergert, I. Mertig, G. Schön, A. Ernst, W. Wulfhekel, Stabilizing the magnetic moment of single holmium atoms by symmetry, Nature. 503 (2013) 242–246. https://doi.org/10.1038/nature12759.
240. A. Jacobsson, B. Sanyal, M. Ležaić, S. Blügel, Exchange parameters and adiabatic magnon energies from spin-spiral calculations, Phys. Rev. B. 88 (2013) 134427. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.134427.
241. J.K. Glasbrenner, K.M. Bussmann, I.I. Mazin, Magnetic spiral induced by strong correlations in MnAu2, Phys. Rev. B. 90 (2014) 144421. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144421.
242. R.J. Elliott, Phenomenological Discussion of Magnetic Ordering in the Heavy Rare-Earth Metals, Phys. Rev. 124 (1961) 346–353. https://doi.org/10.1103/PhysRev.124.346.
243. J.S. Smart, Effective Field Theories of Magnetism, Saunders, 1966.
244. Боярский Л.А., Электронные корреляции в редкоземельных металлах: фазовые переходы и свойства антиферромагнитного состояния, дисс. д.ф.-м.н., Институт неорганической химии СО РАН, 2001.
245. J. Jensen, Hartree-Fock renormalization of magnetic anisotropy in the basal-plane ferromagnets terbium and dysprosium, J. Phys. C: Solid State Phys. 8 (1975) 2769. https://doi.org/10.1088/0022-3719/8/17/017.
246. P.M. Levy, Antisymmetric Exchange, Phys. Rev. Lett. 20 (1968) 1366–1370. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.20.1366.
247. P.M. Levy, Indirect exchange via spin-orbit coupled states, Solid State Communications. 7 (1969) 1813–1818. https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90292-0.
248. R. Elliott, ed., Magnetic Properties of Rare Earth Metals, Springer US, 1972. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5691-3.
249. M.D. Kuz’min, A.M. Tishin, Chapter Three Theory of Crystal-Field Effects in 3d-4f Intermetallic Compounds, in: K.H.J. Buschow (Ed.), Handbook of Magnetic Materials, Elsevier, 2007: pp. 149–233. https://doi.org/10.1016/S1567-2719(07)17003-7.
250. B. Coqblin, The Electronic Structure of Rare-Earth Metals and Alloys: the Magnetic Heavy Rare-Earths, Academic Press, London-New York, 1977.

251. G.T. Rado, H. Suhl, Magnetism. Volume II A. Volume II A., Academic Press, New York; London, 1965.
252. O.W. Dietrich, J. Als-Nielsen, Neutron Diffraction Study of the Magnetic Long-Range Order in Tb, Phys. Rev. 162 (1967) 315–320. https://doi.org/10.1103/PhysRev.162.315.
253. K. Dumesnil, C. Dufour, Ph. Mangin, G. Marchal, M. Hennion, Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy films and in Dy/Er superlattices, Phys. Rev. B. 54 (1996) 6407–6420. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.6407.
254. D.A. Jehan, D.F. McMorrow, R.A. Cowley, R.C.C. Ward, M.R. Wells, N. Hagmann, K.N. Clausen, Magnetic structure of holmium-yttrium superlattices, Phys. Rev. B. 48 (1993) 5594–5606. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.5594.
255. A.S. Carriço, R.E. Camley, Phase transitions in antiferromagnetic superlattices, Phys. Rev. B. 45 (1992) 13117–13120. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13117.
256. A.S. Carriço, R.E. Camley, R.L. Stamps, Phase diagram of thin antiferromagnetic films in strong magnetic fields, Phys. Rev. B. 50 (1994) 13453–13460. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.13453.
257. R.E. Camley, D.R. Tilley, Phase transitions in magnetic superlattices, Phys. Rev. B. 37 (1988) 3413–3421. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.3413.
258. R.E. Camley, Properties of magnetic superlattices with antiferromagnetic interfacial coupling: Magnetization, susceptibility, and compensation points, Phys. Rev. B. 39 (1989) 12316–12319. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.12316.
259. M.K. Wilkinson, W.C. Koehler, E.O. Wollan, J.W. Cable, Neutron Diffraction Investigation of Magnetic Ordering in Dysprosium, Journal of Applied Physics. 32 (1961) S48–S49. https://doi.org/10.1063/1.2000493.
260. W.C. Koehler, Magnetic Properties of Rare-Earth Metals and Alloys, Journal of Applied Physics. 36 (1965) 1078–1087. https://doi.org/10.1063/1.1714108.
261. C.P. Oosthuizen, L. Alberts, Magnetization of a terbium single crystal in the antiferromagnetic region, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1 (1975) 76–80. https://doi.org/10.1016/0304-8853(75)90152-3.
262. N. Ali, F. Willis, M.O. Steinitz, M. Kahrizi, D.A. Tindall, Observation of transitions to spin-slip structures in single-crystal holmium, Phys. Rev. B. 40 (1989) 11414–11416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11414.
263. M. Griffel, R.E. Skochdopole, F.H. Spedding, Heat Capacity of Dysprosium from 15 to 300°K, J. Chem. Phys. 25 (1956) 75–79. https://doi.org/10.1063/1.1742851.
264. O.V. Lounasmaa, L.J. Sundström, Specific Heat of Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, and Thulium Metals between 3 and 25\ifmmode^\\circ\else\textdegree\fi{}K, Phys. Rev. 150 (1966) 399–412. https://doi.org/10.1103/PhysRev.150.399.
265. L.P. Gor'kov, A.V. Sokol, Kinetic effects in antiferromagnetic conductors with spin density waves, Sov. Phys. JETP. 66 (1987) 1267–1273.
266. T. Nagamiya, Modification of Spin Screw Structure due to Anisotropy Energy and Applied Magnetic Field, Journal of Applied Physics. 33 (1962) 1029–1036. https://doi.org/10.1063/1.1728592.
267. U. Enz, Spin configuration and magnetization process in dysprosium, Physica. 26 (1960) 698–699. https://doi.org/10.1016/0031-8914(60)90059-8.
268. D.M.S. Bagguley, F.A. Howe, Magnetization of a spiral spin system, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 58 (1986) 191–201. https://doi.org/10.1016/0304-8853(86)90437-3.
269. C. Isci, S.B. Palmer, An ultrasonic study of the magnetic phases of dysprosium, J. Phys. F: Met. Phys. 8 (1978) 247–260. https://doi.org/10.1088/0305-4608/8/2/011.
270. M. Akhavan, H.A. Blackstead, P.L. Donoho, Magnetoresistance and Field-Induced Phase Transitions in the Helical Antiferromagnetic State of Dysprosium, Phys. Rev. B. 8 (1973) 4258–4261. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.4258.

271. R. Herz, H. Kronmüller, Field-induced magnetic phase transitions in dysprosium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 9 (1978) 273–275. https://doi.org/10.1016/0304-8853(78)90069-0.
272. D.C. Jiles, G.N. Blackie, S.B. Palmer, Magnetoelastic effects in terbium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 24 (1981) 75–80. https://doi.org/10.1016/0304-8853(81)90102-5.
273. J. Yu, P.R. LeClair, G.J. Mankey, J.L. Robertson, M.L. Crow, W. Tian, Exploring the magnetic phase diagram of dysprosium with neutron diffraction, Phys. Rev. B. 91 (2015) 014404. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.014404.
274. Y.A. Izyumov, Modulated, or long-periodic, magnetic structures of crystals, Sov. Phys. Usp. 27 (1984) 845–867. https://doi.org/10.1070/PU1984v027n11ABEH004120.
275. N. Wakabayashi, J.W. Cable, J.L. Robertson, Magnetic structures of Dy in applied fields, Physica B: Condensed Matter. 241–243 (1997) 517–523. https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00632-7.
276. B.H. Frazer, J.R. Gebhardt, N. Ali, Magnetic phase diagrams of erbium, Journal of Applied Physics. 85 (1999) 6100–6102. https://doi.org/10.1063/1.370274.
277. A.M. Kosevich, V.P. Voronov, I.V. Manzhos, Nonlinear collective excitations in an easy plane magnet, Sov. Phys. JETP. 57 (1983) 86–92.
278. M.T. Alkhafaji, N. Ali, Magnetic phase diagram of dysprosium, Journal of Alloys and Compounds. 250 (1997) 659–661. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03039-3.
279. W.C. Koehler, J.W. Cable, H.R. Child, M.K. Wilkinson, E.O. Wollan, Magnetic Structures of Holmium. II. The Magnetization Process, Phys. Rev. 158 (1967) 450–461. https://doi.org/10.1103/PhysRev.158.450.
280. V.Yu. Bodryakov, S.A. Nikitin, Magnetoelastic and inelastic properties of holmium single crystal, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 188 (1998) 161–168. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00166-8.
281. R.A. Cowley, S. Bates, The magnetic structure of holmium. I, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 4113–4124. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/22/024.
282. M. Akhavan, H.A. Blackstead, Magnetoresistance and field-induced phase transitions in the helical and conical states of holmium, Phys. Rev. B. 13 (1976) 1209–1215. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.1209.
283. D.A. Tindall, M.O. Steinitz, M.L. Plumer, Thermal expansion in the magnetically ordered phases of holmium, J. Phys. F: Met. Phys. 7 (1977) L263–L266. https://doi.org/10.1088/0305-4608/7/9/005.
284. K.D. Jayasuriya, S.J. Campbell, A.M. Stewart, Specific heat study of a holmium single crystal, J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 225–239. https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/1/023.
285. S. Legvold, Chapter 3 Rare earth metals and alloys, in: Handbook of Ferromagnetic Materials, Elsevier, 1980: pp. 183–295. https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80118-X.
286. D. Fort, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Solid state electrotransport purification of dysprosium, Journal of Alloys and Compounds. 226 (1995) 190–196. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01592-2.
287. M.J. Pechan, C. Stassis, Magnetic structure of holmium, Journal of Applied Physics. 55 (1984) 1900–1902. https://doi.org/10.1063/1.333513.
288. V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, D. Fort, Zero-field and magnetic-field low-temperature heat capacity of solid-state electrotransport-purified erbium, Phys. Rev. B. 47 (1993) 5063–5071. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.5063.
289. S.A. Nikitin, A.M. Tishin, P.I. Leontiev, Magnetocaloric effect and pressure influence on dysprosium single crystal magnetization in the range of magnetic phase transition, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 92 (1991) 405–416. https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90855-5.

290. S.A. Nikitin, A.M. Tishin, S.V. Red'ko, Magnetocaloric effect in single crystals of terbium and its alloys with gadolinium, Physics of Metals and Metallography. 66 (1990) 77–85.
291. A.S. Andreenko, K.P. Belov, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, Magnetocaloric effects in rare-earth magnetic materials, Sov. Phys. Usp. 32 (1989) 649. https://doi.org/10.1070/PU1989v032n08ABEH002745.
292. K.P. Belov, R.Z. Levitin, S.A. Nikitin, A.V. Ped'ko, Magnetic and Magnetoelastic Properties of Dysprosium and Gadolinium, Sov. Phys. JETP. 13 (1961) 1096–1101.
293. K.P. Belov, R.Z. Levitin, B.K. Ponomarev, Magnetic and magnetosriction properties of an erbiu single crystal in the paramagnetic region, JETP. 24 (1967) 1101–1104.
294. H. Bartholin, D. Bloch, Magnetic ordering temperatures of the single crystals of rare earth metals at high pressures: Gadolinium-terbium-dysprosium, Journal of Physics and Chemistry of Solids. 29 (1968) 1063–1075. https://doi.org/10.1016/0022-3697(68)90242-4.
295. L. Alberts, P. de V. du Plessis, Thermal Expansion and Forced Magnetostriction in a Terbium Single Crystal, Journal of Applied Physics. 39 (1968) 581–582. https://doi.org/10.1063/1.2163530.
296. F.J. Darnell, Lattice Parameters of Terbium and Erbium at Low Temperatures, Phys. Rev. 132 (1963) 1098–1100. https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.1098.
297. S. Bates, C. Patterson, G.J. McIntyre, S.B. Palmer, A. Mayer, R.A. Cowley, R. Melville, The magnetic structure of holmium. II, J. Phys. C: Solid State Phys. 21 (1988) 4125–4141. https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/22/025.
298. G.H.F. Brits, P. de V. du Plessis, Criticalbehaviour of the planar helical to or from paramagnetic phase transition in dysprosium and holmium, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988) 2659–2668. https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/12/016.
299. A.V. Andrianov, Yu.P. Gaidukov, A.N. Vasil'ev, E. Fawcett, The magnetic phase diagrams of dysprosium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 97 (1991) 246–250. https://doi.org/10.1016/0304-8853(91)90188-G.
300. H.U. Astrom, G. Benediktsson, Magnetic transitions in dysprosium: a calorimetric study, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988) 2113–2120. https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/9/028.
301. N. Ali, F. Willis, Magnetization of single-crystal erbium, Phys. Rev. B. 42 (1990) 6820–6822. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6820.
302. S. Buck, M. Fähnle, Ab initio calculation of the giant magnetostriction in terbium and erbium, Phys. Rev. B. 57 (1998) R14044–R14047. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.R14044.
303. B. Watson, N. Ali, On the phase diagram of erbium, Journal of Alloys and Compounds. 250 (1997) 662–665. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)03040-X.
304. M. Ellerby, K.A. McEwen, J. Jensen, Magnetoresistance and magnetization study of thulium, Phys. Rev. B. 57 (1998) 8416–8423. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.8416.
305. M.B. Salamon, D.S. Simons, Evidence for a Second Magnetic Phase Transition in Godolinium, Phys. Rev. B. 7 (1973) 229–232. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.229.
306. K.P. Belov, A.V. Ped'ko, "Helical" Antiferromagnetism of Gadolinium, Sov. Phys. JETP. 15 (1962) 62–64.
307. C. d. Graham, Magnetocrystalline Anisotropy of Gadolinium, J. Phys. Soc. Jpn. 17 (1962) 1310–1310. https://doi.org/10.1143/JPSJ.17.1310.
308. J.W. Cable, E.O. Wollan, Neutron Diffraction Study of the Magnetic Behavior of Gadolinium, Phys. Rev. 165 (1968) 733–734. https://doi.org/10.1103/PhysRev.165.733.
309. G. Will, R. Nathans, H.A. Alperin, Neutron Diffraction Investigation of a Gadolinium Single Crystal, Journal of Applied Physics. 35 (1964) 1045–1046. https://doi.org/10.1063/1.1713371.
310. K. Prokes, F. Yokoachiya, E4: The 2-Axis Diffractometer at BER II, Journal of Large-Scale Research Facilities JLSRF. 3 (2017) 104. https://doi.org/10.17815/jlsrf-3-107.

311. W.C. Koehler, J.W. Cable, M.K. Wilkinson, E.O. Wollan, Magnetic Structures of Holmium. I. The Virgin State, Phys. Rev. 151 (1966) 414–424. https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.414.
312. D. Gibbs, D.E. Moncton, K.L. D'Amico, J. Bohr, B.H. Grier, Magnetic x-ray scattering studies of holmium using synchro- tron radiation, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 234–237. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.234.
313. J. Bohr, D. Gibbs, D.E. Moncton, K.L. D'Amico, Spin slips and lattice modulations in holmium: A magnetic x-ray scattering study, Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications. 140 (1986) 349–358. https://doi.org/10.1016/0378-4371(86)90241-4.
314. D. Gibbs, J. Bohr, J.D. Axe, D.E. Moncton, K.L. D'Amico, Magnetic structure of erbium, Phys. Rev. B. 34 (1986) 8182–8185. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.8182.
315. J. Bohr, Magnetic X-ray scattering: A new tool for magnetic structure investigations, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 83 (1990) 530–534. https://doi.org/10.1016/0304-8853(90)90613-U.
316. T. Chatterji, Neutron Scattering from Magnetic Materials, Elsevier, 2005.
317. H.U. Astrom, J. Nogues, G.K. Nicolaides, K.V. Rao, G. Benediktsson, Magnetic transitions in single-crystal thulium, J. Phys.: Condens. Matter. 3 (1991) 7395–7402. https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/38/011.
318. P.B. Fynbo, Magnetic properties of thulium, J. Phys. F: Met. Phys. 7 (1977) 2179–2191. https://doi.org/10.1088/0305-4608/7/10/018.
319. S.W. Zochowski, K.A. McEwen, Magnetic phase diagram of thulium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 104–107 (1992) 1515–1516. https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91433-T.
320. M. Habenschuss, C. Stassis, S.K. Sinha, H.W. Deckman, F.H. Spedding, Neutron diffraction study of the magnetic structure of erbium, Phys. Rev. B. 10 (1974) 1020–1026. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.1020.
321. M. Atoji, Magnetic structures of Er single crystal in 0–20 kOe field, Solid State Communications. 14 (1974) 1047–1050. https://doi.org/10.1016/0038-1098(74)90422-0.
322. J.F. Elliott, S. Legvold, F.H. Spedding, Magnetic Properties of Erbium Metal, Phys. Rev. 100 (1955) 1595–1596. https://doi.org/10.1103/PhysRev.100.1595.
323. F. Willis, N. Ali, Magnetization and thermal expansion of single-crystal Er and Tm, Journal of Applied Physics. 69 (1991) 5697–5699. https://doi.org/10.1063/1.347915.
324. H. Lin, M.F. Collins, T.M. Holden, W. Wei, Magnetic structure of erbium, Phys. Rev. B. 45 (1992) 12873–12882. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12873.
325. J. Bohr, D. Gibbs, J.D. Axe, D.E. Moncton, K.L. D'amico, C.F. Majkrzak, J. Kwo, M. Hong, C.L. Chien, J. Jensen, Diffraction studies of rare earth metals and superlattices, Physica B: Condensed Matter. 159 (1989) 93–105. https://doi.org/10.1016/0921-4526(89)90026-4.
326. S.K. Godovikov, M.G. Kozin, V.V. Turovtsev, V.S. Shpinel, Hyperfine fields acting on diamagnetic impurities and the anisotropic exchange via the s- and d-electrons in the rare-earth metals, Physica Status Solidi (b). 78 (1976) 103–111. https://doi.org/10.1002/pssb.2220780108.
327. P.V. Bogdanov, S.K. Godovikov, M.G. Kozin, N.I. Moreva, V.S. Shpinel, Features of the hyperfine interaction of tin impurities in metallic holmium, Hyperfine Interact. 5 (1977) 333–345. https://doi.org/10.1007/BF01021705.
328. V.Yu. Irkhin, Yu.P. Irkhin, Charge screening and magnetic anisotropy in metallic rare-earth systems, Phys. Rev. B. 57 (1998) 2697–2700. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2697.
329. T.O. Brun, S.K. Sinha, N. Wakabayashi, G.H. Lander, L.R. Edwards, F.H. Spedding, Temperature Dependence of the Periodicity of the Magnetic Structure of Thulium Metal, Phys. Rev. B. 1 (1970) 1251–1253. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1251.
330. R.G. Jordan, E.W. Lee, Low-temperature magnetic properties of dysprosium single crystals, Proc. Phys. Soc. 92 (1967) 1074–1082. https://doi.org/10.1088/0370-1328/92/4/331.

331. B.R. Cooper, Magnetoelastic Effects and the Magnetic Properties of Rare-Earth Metals, Phys. Rev. Lett. 19 (1967) 900–903. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.19.900.
332. B.R. Cooper, Magnetic Properties of Rare Earth Metals, in: F. Seitz, D. Turnbull, H. Ehrenreich (Eds.), Solid State Physics, Academic Press, 1968: pp. 393–490. https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60742-0.
333. B.R. Cooper, Spin Waves and Magnetic Resonance in Rare-Earth Metals: Thermal, Applied-Field, and Magnetoelastic Effects, Phys. Rev. 169 (1968) 281–294. https://doi.org/10.1103/PhysRev.169.281.
334. Y.I. Spichkin, A.M. Tishin, Magnetocaloric effect at the first-order magnetic phase transitions, Journal of Alloys and Compounds. 403 (2005) 38–44. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.05.026.
335. V.V. Vorob'ev, M.Y. Krupotkin, V.A. Finkel', Magnetic phase transitions in dysprosium single crystals in weak magnetic fields, Sov. Phys. JETP. 61 (1988) 1056–1059.
336. R.M. Bozorth, Magnetic Properties of Compounds and Solid Solutions of Rare-Earth Metals, Journal of Applied Physics. 38 (1967) 1366–1371. https://doi.org/10.1063/1.1709625.
337. S. Weinstein, R.S. Craig, W.E. Wallace, Structural and Magnetic Characteristics of Dysprosium-Yttrium Solid Solutions, Journal of Applied Physics. 34 (1963) 1354–1355. https://doi.org/10.1063/1.1729506.
338. H.R. Child, J.W. Cable, Magnetic Structure Properties of Gd–Y and Gd–Sc Alloys, Journal of Applied Physics. 40 (1969) 1003–1005. https://doi.org/10.1063/1.1657501.
339. H.R. Child, W.C. Koehler, E.O. Wollan, J.W. Cable, Magnetic Properties of Heavy Rare Earths Diluted by Yttrium and Lutetium, Phys. Rev. 138 (1965) A1655–A1660. https://doi.org/10.1103/PhysRev.138.A1655.
340. С. Тикадзуми, Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения: Пер. с японского, Мир, Москва, 1987.
341. C.P. Bean, D.S. Rodbell, Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation, Phys. Rev. 126 (1962) 104–115. https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.104.
342. D.S. Rodbell, C.P. Bean, Some Magnetic First-Order Transitions, Journal of Applied Physics. 33 (1962) 1037–1041. https://doi.org/10.1063/1.1728593.
343. C. Kittel, Model of Exchange-Inversion Magnetization, Phys. Rev. 120 (1960) 335–342. https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.335.
344. W. Klemm, H. Bommer, Zur Kenntnis der Metalle der seltenen Erden, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 231 (1937) 138–171. https://doi.org/10.1002/zaac.19372310115.
345. F. Trombe, Les propriétés magnétiques des métaux rares, Ann. Phys. 11 (1937) 385–419. https://doi.org/10.1051/anphys/193711070385.
346. M.F. Trombe, Ferromagnétisme du dysprosium métallique, J. Phys. Radium. 12 (1951) 222–222. https://doi.org/10.1051/jphysrad:01951001203022200.
347. B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Chapter 2 Preparation and basic properties of the rare earth metals, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Elsevier, 1978: pp. 173–232. https://doi.org/10.1016/S0168-1273(78)01006-5.
348. N. Kurti, R.S. Safrata, The specific heats of gadolinium and terbium between 0.2 °K and 6°K, The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. 3 (1958) 780–783. https://doi.org/10.1080/14786435808237013.
349. L.T. Crane, Effect of Oxygen upon the Heat Capacity of Gadolinium between 1.3° and 5°K, J. Chem. Phys. 36 (1962) 10–11. https://doi.org/10.1063/1.1732275.
350. O.V. Lounasmaa, Specific Heat of Gadolinium and Ytterbium Metals between 0.4 and 4\ifmmode^\circ\else\textdegree\fi{}K, Phys. Rev. 129 (1963) 2460–2464. https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.2460.

351. L.W. Roeland, G.J. Cock, F.A. Muller, A.C. Moleman, K.A. McEwen, R.G. Jordan, D.W. Jones, Conduction electron polarization of gadolinium metal, J. Phys. F: Met. Phys. 5 (1975) L233–L237. https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/12/003.
352. A.E. Miller, F.J. Jelinek, K.A. Gschneidner, B.C. Gerstein, Low-Temperature Magnetic Behavior of Several Oxides of Gadolinium, J. Chem. Phys. 55 (1971) 2647–2648. https://doi.org/10.1063/1.1676474.
353. F.J. Cadieu, D.H. Douglass, Effects of Impurities on Higher Order Phase Transitions, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 680–682. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.680.
354. A.V. Voronel, S.R. Garber, V.M. Mamnitskii, Quantitative Characteristics of the Specific Heat Singularity in Second-order Phase-transition Points, Sov. Phys. JETP. 28 (1968) 1065–1071.
355. Е.Б. Амитин, Ю.А. Ковалевская, Рахменкулов Ф.С., Пауков И.Е., Температурная зависимость теплоемкости и электросопротивления диспрозия вблизи точки Нееля, Физика твердого тела. 12 (1970) 774.
356. Боярский Л.А., М.А. Стариков, Аномалия магнитной восприимчивости диспрозия вблизи точки Нееля, Физика твердого тела. 12 (1970) 3179.
357. E.B. Amitin, W.G. Bessergenev, Yu.A. Kovalevskaya, I.E. Paukov, Thermodynamic properties of dysprosium from 7 to 300 K, The Journal of Chemical Thermodynamics. 15 (1983) 181–188. https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90158-1.
358. E.B. Amitin, V.G. Bessergenev, Y.A. Kovalevskaya, Features of the thermodynamic properties of dysprosium as a quasi-two-dimensional magnetic system, JETP. 57 (1983) 117.
359. E.B. Amitin, V.G. Bessergenev, Y.A. Kovalevskaya, Thermal expansion anomalies in dysprosium, J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) 2935–2942. https://doi.org/10.1088/0305-4608/14/12/015.
360. В.Г. Бессергенев, Боярский Л.А., Особенности магнитных свойств монокристаллического диспрозия высокой чистоты вблизи точки Нееля, Физика твердого тела. 24 (1982) 1822.
361. Амитин Е.Б., В.Г. Бессергенев, Боярский Л.А., Ковалевская Ю.А., Чистяков О.Д., Савицкий Е.М., Критические индексы аномалии электросопротивления образцов диспрозия различной чистоты в окрестности точки Нееля, Физика твердого тела. 24 (1982) 245.
362. H. Marshak, W.D. Brewer, P. Roman, Nuclear orientation of ^{160}Tb in Tb single crystal, Phys. Rev. C. 40 (1989) 1759–1781. https://doi.org/10.1103/PhysRevC.40.1759.
363. W.D. Brewer, P. Roman, H. Marshak, Precision nuclear orientation measurements for determining mixed magnetic dipole/electric quadrupole hyperfine interactions, Hyperfine Interact. 51 (1989) 1129–1137. https://doi.org/10.1007/BF02407838.
364. J. Boysen, J. Grimm, A. Kettschau, W.D. Brewer, G.V.H. Wilson, Hyperfine fields and local-moment formation at 3d-series impurities in terbium, Phys. Rev. B. 35 (1987) 1500–1511. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.1500.
365. P. Roman, W.D. Brewer, E. Klein, H. Marshak, K. Freitag, P. Herzog, Magnetic Resonance of ^{160}Tb Oriented in a Terbium Single Crystal at Low Temperatures, Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1976–1979. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.1976.
366. J. Kapoor, J. Andres, Y. Li, A. Metz, C. Polaczyk, D. Riegel, W.D. Brewer, Observation of Magnetism and Kondo Effect for Sc Ions in Metallic Hosts, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 1537–1540. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.1537.
367. W.D. Brewer, S. Hauf, D. Jones, S. Frota-Pessôa, J. Kapoor, Y. Li, A. Metz, D. Riegel, Experimental and theoretical study of extremely dilute Sc and Fe impurities in Gd and Tb, Phys. Rev. B. 51 (1995) 12595–12604. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.12595.
368. W.D. Brewer, S. Hauf, D. Jones, J. Kapoor, A. Metz, D. Riegel, Lattice location and magnetism of Fe and Sc impurities in Gd and Tb single crystals, Journal of Alloys and Compounds. 225 (1995) 456–460. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07051-2.

369. G.S. Burkhanov, N.B. Kolchugina, E.A. Tereshina, I.S. Tereshina, G.A. Politova, V.B. Chzhan, D. Badurski, O.D. Chistyakov, M. Paukov, H. Drulis, L. Havela, Magnetocaloric properties of distilled gadolinium: Effects of structural inhomogeneity and hydrogen impurity, Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 242402. https://doi.org/10.1063/1.4883744.
370. G.S. Burkhanov, V.B. Chzhan, G.A. Politova, J. Cwik, N.B. Kolchugina, I.S. Tereshina, Multifunctional phenomena in sublimed dysprosium in high magnetic fields: The magnetocaloric effect and magnetostriction, Dokl. Phys. 61 (2016) 168–171. https://doi.org/10.1134/S1028335816040091.
371. A. g. Blinov, L. a. Boyarskii, G. s. Burkhanov, N. b. Kol'chygina, O. d. Chistyakov, Preparation of high purity rare earth metals and investigation of phase transformations and antiferromagnetic state, International Journal of Materials and Product Technology. 8 (1993) 23–28. https://doi.org/10.1504/IJMPT.1993.036520.
372. Z. Charifoulline, Residual Resistivity Ratio (RRR) Measurements of LHC Superconducting NbTi Cable Strands, IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 16 (2006) 1188–1191. https://doi.org/10.1109/TASC.2006.873322.
373. B.A. Strukov, Global hysteresis in ferroelectrics with incommensurate phases, Phase Transitions. 15 (1989) 143–179. https://doi.org/10.1080/01411598908206844.
374. A.P. Levanyuk, V.V. Osipov, A.S. Sigov, A.A. Sobyanin, Change of defect structure and the resultant anomalies in the properties of substances near phase-transition points, Sov. Phys. JETP. 49 (1979) 176–188.
375. T.-W.E. Tsang, K.A. Gschneidner, F.A. Schmidt, D.K. Thome, Low-temperature heat capacity of electrotransport-purified scandium, yttrium, gadolinium, and lutetium, Phys. Rev. B. 31 (1985) 235–244. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.235.
376. R.W. Hill, S.J. Collocott, K.A. Gschneidner, F.A. Schmidt, The heat capacity of high-purity gadolinium from 0.5 to 4 K and the effects of interstitial impurities, J. Phys. F: Met. Phys. 17 (1987) 1867–1884. https://doi.org/10.1088/0305-4608/17/9/013.
377. G. Prandini, A. Marrazzo, I.E. Castelli, N. Mounet, N. Marzari, Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations, Npj Comput Mater. 4 (2018) 72. https://doi.org/10.1038/s41524-018-0127-2.
378. K. Lejaeghere, G. Bihlmayer, T. Bjorkman, P. Blaha, S. Blugel, V. Blum, D. Caliste, I.E. Castelli, S.J. Clark, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, T. Deutsch, J.K. Dewhurst, I. Di Marco, C. Draxl, M. Du ak, O. Eriksson, J.A. Flores-Livas, K.F. Garrity, L. Genovese, P. Giannozzi, M. Giantomassi, S. Goedecker, X. Gonze, O. Granas, E.K.U. Gross, A. Gulans, F. Gygi, D.R. Hamann, P.J. Hasnip, N.A.W. Holzwarth, D. Iu an, D.B. Jochym, F. Jollet, D. Jones, G. Kresse, K. Koepernik, E. Kucukbenli, Y.O. Kvashnin, I.L.M. Locht, S. Lubeck, M. Marsman, N. Marzari, U. Nitzsche, L. Nordstrom, T. Ozaki, L. Paulatto, C.J. Pickard, W. Poelmans, M.I.J. Probert, K. Refson, M. Richter, G.-M. Rignanese, S. Saha, M. Scheffler, M. Schlipf, K. Schwarz, S. Sharma, F. Tavazza, P. Thunstrom, A. Tkatchenko, M. Torrent, D. Vanderbilt, M.J. van Setten, V. Van Speybroeck, J.M. Wills, J.R. Yates, G.-X. Zhang, S. Cottenier, Reproducibility in density functional theory calculations of solids, Science. 351 (2016) aad3000–aad3000. https://doi.org/10.1126/science.aad3000.
379. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid state physics, Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
380. D. Fort, B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, Solid state electrotransport of erbium, Journal of the Less Common Metals. 166 (1990) 173–188. https://doi.org/10.1016/0022-5088(90)90377-V.
381. D. Fort, B.J. Beaudry, K.A. Gschneidner, The ultrapurification of rare earth metals: Gadolinium and neodymium, Journal of the Less Common Metals. 134 (1987) 27–44. https://doi.org/10.1016/0022-5088(87)90441-3.
382. Z. Zhang, Z. Wang, D. Chen, R. Miao, Q. Zhu, X. Zhang, L. Zhou, Z. Li, Purification of praseodymium to 4N5+ purity, Vacuum. 102 (2014) 67–71. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2013.11.008.

383. Z. Zhang, Z. Wang, R. Miao, Q. Zhu, D. Chen, X. Zhang, L. Zhou, Z. Li, S. Yan, Purification of yttrium to 4N5+ purity, Vacuum. 107 (2014) 77–82. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2014.04.007.
384. D.E. Hegland, S. Legvold, F.H. Spedding, Magnetization and Electrical Resistivity of Terbium Single Crystals, Phys. Rev. 131 (1963) 158–162. https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.158.
385. D.L. Strandburg, S. Legvold, F.H. Spedding, Electrical and Magnetic Properties of Holmium Single Crystals, Phys. Rev. 127 (1962) 2046–2051. https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.2046.
386. J.F. Elliott, S. Legvold, F.H. Spedding, Some Magnetic Properties of Dy Metal, Phys. Rev. 94 (1954) 1143–1145. https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.1143.
387. A.B. Drovosekov, N.M. Kreines, A.O. Savitsky, E.A. Kravtsov, M.V. Ryabukhina, V.V. Proglyado, V.V. Ustinov, Magnetization and ferromagnetic resonance in a Fe/Gd multilayer: experiment and modelling, J. Phys.: Condens. Matter. 29 (2017) 115802. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa54f1.
388. Yu.N. Khaydukov, E.A. Kravtsov, V.D. Zhaketov, V.V. Progliado, G. Kim, Yu.V. Nikitenko, T. Keller, V.V. Ustinov, V.L. Aksenov, B. Keimer, Magnetic proximity effect in Nb/Gd superlattices seen by neutron reflectometry, Phys. Rev. B. 99 (2019) 140503. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.140503.
389. N.B. Kol'chugina, Distillation purification of cerium-group rare-earth metals for fundamental research and design of new materials, Inorg. Mater. Appl. Res. 3 (2012) 75–80. https://doi.org/10.1134/S2075113312020098.
390. K. Niira, Temperature Dependence of the Magnetization of Dysprosium Metal, Phys. Rev. 117 (1960) 129–133. https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.129.
391. B.R. Cooper, Theory of the Spin Wave Contribution to the Specific Heat of Dysprosium, Proc. Phys. Soc. 80 (1962) 1225–1236. https://doi.org/10.1088/0370-1328/80/6/303.
392. A.R. Mackintosh, Energy gaps in spin-wave spectra, Physics Letters. 4 (1963) 140–142. https://doi.org/10.1016/0031-9163(63)90143-4.
393. K. Ikeda, K.A. Gschneidner, T. Takeshita, D.W. Jones, S.P. Farrant, Effect of high magnetic fields on the heat capacity of single-crystal terbium, Phys. Rev. B. 31 (1985) 5878–5883. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.5878.
394. O.V. Lounasmaa, Specific Heat of Holmium Metal between 0.38 and 4.2\ifmmode^\circ\else\textdegree\fi{}K, Phys. Rev. 128 (1962) 1136–1139. https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.1136.
395. M. Krusius, A.C. Anderson, B. Holmström, Calorimetric Investigation of Hyperfine Interactions in Metallic Ho and Tb, Phys. Rev. 177 (1969) 910–916. https://doi.org/10.1103/PhysRev.177.910.
396. G.I. Kataev, M.R. Sattarov, A.M. Tishin, Influence of Commensurability Effects on the Magnetic Phase Diagram of Terbium Single Crystals, Physica Status Solidi (a). 114 (1989) K79–K82. https://doi.org/10.1002/pssa.2211140164.
397. R.D. Greenough, N.F. Hettiarachchi, Critical fields and commensurate turn angle effects in terbium, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 31–34 (1983) 178–180. https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90206-8.
398. S.A. Nikitin, A.M. Tishin, S.E. Bykhover, Investigation of Magnetic Phase Transitions in Terbium Using the Magnetocaloric Effect, Physica Status Solidi (a). 114 (1989) K99–K101. https://doi.org/10.1002/pssa.2211140168.
399. A. Drillat, J. Baruchel, S. Bates, S.B. Palmer, Negative evidence for incommensurate-commensurate effects in the temperature dependence of the helical turn angle and the critical field of Tb, Dy and Ho, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 44 (1984) 232–236. https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90067-2.

400. F. Willis, N. Ali, M.O. Steinitz, M. Kahrizi, D.A. Tindall, Observation of transitions to spin-slip structures and splitting of the Néel temperature of holmium in magnetic fields, Journal of Applied Physics. 67 (1990) 5277–5279. https://doi.org/10.1063/1.346063.
401. J.W. Herchenroeder, K.A. Gschneidner, Stable, metastable and nonexistent allotropes, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 9 (1988) 2–12. https://doi.org/10.1007/BF02877443.
402. K.A. Gschneidner, Lattice parameter values for βSc, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 11 (1990) 106–106. https://doi.org/10.1007/BF02841687.
403. T. Alonso, Y. Liu, T.C. Parks, P.G. McCormick, Synthesis of the high pressure FCC phase in lanthanide metals by mechanical milling, Scripta Metallurgica et Materialia. 25 (1991) 1607–1610. https://doi.org/10.1016/0956-716X(91)90461-9.
404. T. Alonso, Y. Liu, T.C. Parks, P.G. McCormick, Correction to 'synthesis of the high pressure FCC phase in lanthanide metals by mechanical milling,' Scripta Metallurgica et Materialia. 26 (1992) 1931–1932. https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90061-I.
405. R. Peierls, The size of a dislocation, Proc. Phys. Soc. 52 (1940) 34–37. https://doi.org/10.1088/0959-5309/52/1/305.
406. F.R.N. Nabarro, Fifty-year study of the Peierls-Nabarro stress, Materials Science and Engineering: A. 234–236 (1997) 67–76. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00184-6.
407. F.R.N. Nabarro, Dislocations in a simple cubic lattice, Proc. Phys. Soc. 59 (1947) 256–272. https://doi.org/10.1088/0959-5309/59/2/309.
408. A.R. Rosenfield, Dislocation Dynamics, McGraw-Hill, 1968.
409. J.-U. Thiele, S. Maat, E.E. Fullerton, FeRh/FePt exchange spring films for thermally assisted magnetic recording media, Applied Physics Letters. 82 (2003) 2859–2861. https://doi.org/10.1063/1.1571232.
410. А.М. Тишин, Ю.А. Рочев, А.В. Горелов, Носитель для лекарственных средств и биологически активных веществ для лечения и диагностики и применения его для создания лекарственных средств и способа регулируемой управляемой доставки лекарственного средства или биологически активного вещества с регулируемой десорбцией, RU 2373957 C2, n.d.
411. A.M. Tishin, J.A. Rochev, A.V. Gorelov, Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof, WO 2008/044963, 2008.
412. A.M. Tishin, J.A. Rochev, A.V. Gorelov, Magnetic carrier and medical preparation for controllable delivery and release of active substances, a method of production and method of treatment using thereof, DE 112006004066, 2009.
413. S.O. Mariager, F. Pressacco, G. Ingold, A. Caviezel, E. Möhr-Vorobeva, P. Beaud, S.L. Johnson, C.J. Milne, E. Mancini, S. Moyerman, E.E. Fullerton, R. Feidenhans'l, C.H. Back, C. Quitmann, Structural and Magnetic Dynamics of a Laser Induced Phase Transition in FeRh, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 087201. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.087201.
414. A.X. Gray, D.W. Cooke, P. Krüger, C. Bordel, A.M. Kaiser, S. Moyerman, E.E. Fullerton, S. Ueda, Y. Yamashita, A. Gloskovskii, C.M. Schneider, W. Drube, K. Kobayashi, F. Hellman, C.S. Fadley, Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 257208. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.257208.
415. D.W. Cooke, F. Hellman, C. Baldasseroni, C. Bordel, S. Moyerman, E.E. Fullerton, Thermodynamic Measurements of Fe-Rh Alloys, Phys. Rev. Lett. 109 (2012) 255901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.255901.
416. P.M. Derlet, Landau-Heisenberg Hamiltonian model for FeRh, Phys. Rev. B. 85 (2012) 174431. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.174431.
417. M.A. de Vries, M. Loving, A.P. Mihai, L.H. Lewis, D. Heiman, C.H. Marrows, Hall-effect characterization of the metamagnetic transition in FeRh, New J. Phys. 15 (2013) 013008. https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013008.

418. J.B. Staunton, R. Banerjee, M. dos S. Dias, A. Deak, L. Szunyogh, Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh, Phys. Rev. B. 89 (2014) 054427. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054427.
419. Р.Р. Гимаев, Особенности магнитокалорического эффекта и магнитных свойств сплавов Fe-Rh в области фазового перехода антиферромагнетизм – ферромагнетизм, дисс. к.ф.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017.
420. L.J. Swartzendruber, The Fe−Rh (Iron-Rhodium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 5 (1984) 456–462. https://doi.org/10.1007/BF02872896.
421. M. Fallot, The alloys of iron with metals of the platinum family, Ann. Phys. (Paris). 10 (1938) 291–332. https://doi.org/10.1051/anphys/193811100291.
422. M. Fallot, R. Horcart, Rev. Sci. 77 (1939) 498.
423. J.S. Kouvel, Unusual Nature of the Abrupt Magnetic Transition in FeRh and Its Pseudobinary Variants, Journal of Applied Physics. 37 (1966) 1257–1258. https://doi.org/10.1063/1.1708424.
424. L. Muldawer, F. deBergevin, Antiferromagnetic-Ferromagnetic Transformation in FeRh, The Journal of Chemical Physics. 35 (1961) 1904–1905. https://doi.org/10.1063/1.1732175.
425. M.J. Jiménez, A.B. Schvval, G.F. Cabeza, Ab initio study of FeRh alloy properties, Computational Materials Science. 172 (2020) 109385. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2019.109385.
426. E. Kren, L. Pal, P. Szabo, Neutron diffraction investigation of the antiferromagnetic-ferromagnetic transformation in the FeRh alloy, Physics Letters. 9 (1964) 297–298. https://doi.org/10.1016/0031-9163(64)90369-5.
427. F. de Bergevin, L. Muldawer, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. 253 (1961) 1347.
428. G. Shirane, C.W. Chen, P.A. Flinn, R. Nathans, Hyperfine Fields and Magnetic Moments in the Fe–Rh System, J. Appl. Phys. 34 (1963) 1044. https://doi.org/10.1063/1.1729362.
429. E.F. Bertaut, A. Delapalme, F. Forrat, G. Roult, F.D. Bergevin, R. Pauthenet, Magnetic Structure Work at the Nuclear Center of Grenoble, Journal of Applied Physics. 33 (1962) 1123–1124. https://doi.org/10.1063/1.1728627.
430. M.E. Gruner, E. Hoffmann, P. Entel, Instability of the rhodium magnetic moment as the origin of the metamagnetic phase transition in α−FeRh, Phys. Rev. B. 67 (2003) 064415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.064415.
431. G. Shirane, C.W. Chen, R. Nathans, Magnetic moments and unpaired spin densities in the Fe-Rh alloys, Phys. Rev. 134 (1964) A1547.
432. N. Kunitomi, M. Kohgi, Y. Nakai, Diffuse scattering of neutrons in the antiferromagnetic phase of FeRh, Physics Letters A. 37 (1971) 333–334. https://doi.org/10.1016/0375-9601(71)90695-5.
433. Cs. Hargitai, On the aligned magnetic moment of the Rh atoms in the FeRh alloy, Physics Letters. 17 (1965) 178–179. https://doi.org/10.1016/0031-9163(65)90467-1.
434. M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, S.A. Nikitin, A.M. Tishin, A.L. Tyurin, Pisma Zh. Tekh. Phys. 12 (1991).
435. M.P. Annaorazov, H.M. Güven, K. Bärner, COP of cooling cycles around the AF–F transition in FeRh based on experimental data, Journal of Alloys and Compounds. 397 (2005) 26–30. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.01.016.
436. R. Barua, F. Jiménez-Villacorta, L.H. Lewis, Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds, Journal of Applied Physics. 115 (2014) 17A903. https://doi.org/10.1063/1.4854975.
437. J. Liu, T. Gottschall, K.P. Skokov, J.D. Moore, O. Gutfleisch, Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, Nat Mater. 11 (2012) 620–626. https://doi.org/10.1038/nmat3334.
438. J.-U. Thiele, T. Hauet, O. Hellwig, Design of Co/Pd multilayer system with antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition, Applied Physics Letters. 92 (2008) 242502. https://doi.org/10.1063/1.2946654.

439. S.A. Nikitin, G. Myalikgulyev, A.M. Tishin, M.P. Annaorazov, K.A. Asatryan, A.L. Tyurin, Working body of magnetic refrigerator, Avtorskoe svidetel'stvo-№ SU 1 746 162 A1 (in Russia), 1992.
440. M.P. Annaorazov, M. Ünal, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, K.A. Asatryan, Magnetocaloric heat-pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 251 (2002) 61–73. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00477-8.
441. M.P. Annaorazov, S.A. Nikitin, A.L. Tyurin, S.A. Akopyan, R.W. Myndyev, Heat pump cycles based on the AF–F transition in Fe–Rh alloys induced by tensile stress, International Journal of Refrigeration. 25 (2002) 1034–1042. https://doi.org/10.1016/S0140-7007(02)00028-2.
442. Ю.И. Спичкин, А.П. Пятаков, А.М. Тишин, В.И. Зверев, Имплантируемое устройство, управляемое магнитным полем, и способ высвобождения из него лекарства, RU 2563387 C2, 2015.
443. J.A. Ricodeau, D. Melville, Model of the antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh alloys, J. Phys. F: Met. Phys. 2 (1972) 337. https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/2/024.
444. C. Koenig, Self-consistent band structure of paramagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic ordered FeRh, J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) 1123. https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/6/013.
445. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in FeRh, Phys. Rev. B. 46 (1992) 2864–2873. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2864.
446. R.Y. Gu, V.P. Antropov, Dominance of the spin-wave contribution to the magnetic phase transition in FeRh, Phys. Rev. B. 72 (2005) 012403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.012403.
447. L.M. Sandratskii, P. Mavropoulos, Magnetic excitations and femtomagnetism of FeRh: A first-principles study, Phys. Rev. B. 83 (2011) 174408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.174408.
448. J.B. Staunton, R. Banerjee, M. dos S. Dias, A. Deak, L. Szunyogh, Fluctuating local moments, itinerant electrons, and the magnetocaloric effect: Compositional hypersensitivity of FeRh, Phys. Rev. B. 89 (2014) 054427. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.054427.
449. I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Weinberger, P.H. Dederichs, Theory of Electron Transport in FeRh-Based Natural Magnetic Multilayers, Czechoslovak Journal of Physics. 52 (2002) 203–208. https://doi.org/10.1023/A:1014415611741.
450. I. Turek, J. Kudrnovský, V. Drchal, P. Weinberger, P.H. Dederichs, Ab initio theory of transport in FeRh-based natural magnetic multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 240 (2002) 162–164. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00743-0.
451. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Structural effects on the magnetic properties of FePd and FeRh, Phys. Rev. B. 48 (1993) 16106–16108. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16106.
452. A. Hernando, J.M. Rojo, J.C. Gómez Sal, J.M. Barandiarán, Density of States and Indirect Exchange in Metallic Systems, Acta. Phys. Pol. A. 90 (1997) 1227.
453. A.X. Gray, D.W. Cooke, P. Krüger, C. Bordel, A.M. Kaiser, S. Moyerman, E.E. Fullerton, S. Ueda, Y. Yamashita, A. Gloskovskii, C.M. Schneider, W. Drube, K. Kobayashi, F. Hellman, C.S. Fadley, Electronic Structure Changes across the Metamagnetic Transition in FeRh via Hard X-Ray Photoemission, Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 257208. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.257208.
454. R. Barua, F. Jiménez-Villacorta, L.H. Lewis, Predicting magnetostructural trends in FeRh-based ternary systems, Applied Physics Letters. 103 (2013) 102407. https://doi.org/10.1063/1.4820583.
455. P. Tu, A.J. Heeger, J.S. Kouvel, J.B. Comly, Mechanism for the First-Order Magnetic Transition in the FeRh System, Journal of Applied Physics. 40 (1969) 1368–1369. https://doi.org/10.1063/1.1657670.

456. W. Lu, N.T. Nam, T. Suzuki, First-order magnetic phase transition in FeRh–Pt thin films, Journal of Applied Physics. 105 (2009) 07A904. https://doi.org/10.1063/1.3065973.
457. П.А. Игошев, Е.Е. Кокорина, И.А. Некрасов, Исследование магнитокалорического эффекта в коррелированных металлических системах с сингулярностями Ван Хова в электронном спектре, Физика Металлов и Металловедение. (1991) 100–106.
458. N.I. Kulikov, E.T. Kulatov, L.I. Vinokurova, M. Pardavi-Horvath, Electronic band structure and magnetic order in FeRh, J. Phys. F: Met. Phys. 12 (1982) L91. https://doi.org/10.1088/0305-4608/12/6/004.
459. Y. Khwaja, M. Nauciel-Bloch, Off-stoichiometry effects in the antiferromagnetic ferh alloy, Phys. Stat. Sol. (b). 83 (1977) 413–424. https://doi.org/10.1002/pssb.2220830207.
460. Y. Khwaja, M. Nauciel-Bloch, The effect of a substitutional Fe impurity on the magnetic properties of the antiferromagnetic FeRh alloy, Solid State Communications. 21 (1977) 529–532. https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90025-4.
461. G. Ju, J. Hohlfeld, B. Bergman, R.J.M. van de Veerdonk, O.N. Mryasov, J.-Y. Kim, X. Wu, D. Weller, B. Koopmans, Ultrafast Generation of Ferromagnetic Order via a Laser-Induced Phase Transformation in FeRh Thin Films, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 197403. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.197403.
462. F. Quirin, M. Vattilana, U. Shymanovich, A.-E. El-Kamhawy, A. Tarasevitch, J. Hohlfeld, D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Structural dynamics in FeRh during a laser-induced metamagnetic phase transition, Phys. Rev. B. 85 (2012) 020103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.020103.
463. U. Shymanovich, M. Nicoul, W. Lu, A. Tarasevitch, M. Kammler, M.H. von Hoegen, D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, Coherent acoustic and optical phonons in laser-excited solids studied by ultrafast time-resolved X-ray diffraction, in: AIP Conference Proceedings, AIP Publishing, 2010: pp. 558–566. https://doi.org/10.1063/1.3507146.
464. J.-U. Thiele, M. Buess, C.H. Back, Spin dynamics of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in FeRh on a sub-picosecond time scale, Applied Physics Letters. 85 (2004) 2857–2859. https://doi.org/10.1063/1.1799244.
465. I. Radu, C. Stamm, N. Pontius, T. Kachel, P. Ramm, J.-U. Thiele, H.A. Dürr, C.H. Back, Laser-induced generation and quenching of magnetization on FeRh studied with time-resolved x-ray magnetic circular dichroism, Phys. Rev. B. 81 (2010) 104415. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.104415.
466. A. Kirilyuk, A.V. Kimel, T. Rasing, Ultrafast optical manipulation of magnetic order, Rev. Mod. Phys. 82 (2010) 2731–2784. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2731.
467. S. Günther, C. Spezzani, R. Ciprian, C. Grazioli, B. Ressel, M. Coreno, L. Poletto, P. Miotti, M. Sacchi, G. Panaccione, V. Uhlíř, E.E. Fullerton, G. De Ninno, C.H. Back, Testing spin-flip scattering as a possible mechanism of ultrafast demagnetization in ordered magnetic alloys, Phys. Rev. B. 90 (2014) 180407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.180407.
468. O.N. Mryasov, Magnetic interactions and phase transformations in FeM, M = (Pt, Rh) ordered alloys, Phase Transitions. 78 (2005) 197–208. https://doi.org/10.1080/01411590412331316591.
469. N.A. de Oliveira, P.J. von Ranke, M.V. Tovar Costa, A. Troper, Magnetocaloric effect in the intermetallic compounds RCo2 (R=Dy, Ho, Er), Phys. Rev. B. 66 (2002) 094402. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094402.
470. N.P. Grazhdankina, Magnetic first order phase transitions, Physics-Uspekhi. 11 (1969) 727–745.
471. L.H. Lewis, C.H. Marrows, S. Langridge, Coupled magnetic, structural, and electronic phase transitions in FeRh, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 323002. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/32/323002.
472. E.A. Zavadskii, V.I. Valkov, Magnitnye fazovie perekhody (in Russian), Naukova Dumka, Kiev, 1980.

473. E.Z. Valiev, Isotropic Magnetoelastic Interaction in Two-Sublattice Ferri- And Antiferromagnets: Mean-Field Approximation for the Heisenberg Model, The Physics of Metals and Metallography. 96 (2003) 121–127.
474. E.Z. Valiev, V.A. Kazantsev, Magnetocaloric effect in La(FexS1 − x)13 ferromagnets, J. Exp. Theor. Phys. 113 (2011) 1000–1005. https://doi.org/10.1134/S1063776111150118.
475. E.Z. Valiev, A.Z. Menshikov, Linear and nonlinear magnetoelastic interactions in the molecular field theory and invar anomalies, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 46 (1984) 199–206. https://doi.org/10.1016/0304-8853(84)90357-3.
476. G. Shirane, C.W. Chen, P.A. Flinn, R. Nathans, Hyperfine Fields and Magnetic Moments in the Fe–Rh System, Journal of Applied Physics. 34 (1963) 1044–1045. https://doi.org/10.1063/1.1729362.
477. V.L. Moruzzi, P.M. Marcus, Magnetic structure in FeRh from constrained total-energy calculations, Solid State Communications. 83 (1992) 735–738. https://doi.org/10.1016/0038-1098(92)90154-2.
478. S.V. Tyablikov, Methods in the Quantum Theory of Magnetism, Springer US, Boston, MA, 1967. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7182-1.
479. J.B. McKinnon, D. Melville, E.W. Lee, The antiferromagnetic-ferromagnetic transition in iron-rhodium alloys, J. Phys. C: Solid State Phys. 3 (1970) S46. https://doi.org/10.1088/0022-3719/3/1S/306.
480. R.C. Wayne, Pressure Dependence of the Magnetic Transitions in Fe-Rh Alloys, Phys. Rev. 170 (1968) 523–527. https://doi.org/10.1103/PhysRev.170.523.
481. K. Nishimura, Y. Nakazawa, L. Li, K. Mori, Magnetocaloric Effect of Fe(Rh1−xPdx) Alloys, Materials Transactions. 49 (2008) 1753–1756. https://doi.org/10.2320/matertrans.MRA2008080.
482. M. Manekar, S.B. Roy, Reproducible room temperature giant magnetocaloric effect in Fe?Rh, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 192004. https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/19/192004.
483. J.M. Lommel, J.S. Kouvel, Effects of Mechanical and Thermal Treatment on the Structure and Magnetic Transitions in FeRh, Journal of Applied Physics. 38 (1967) 1263–1264. https://doi.org/10.1063/1.1709570.
484. C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science. 46 (2001) 1–184. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
485. C. Marquina, M.R. Ibarra, P.A. Algarabel, A. Hernando, P. Crespo, P. Agudo, A.R. Yavari, E. Navarro, Magnetic and magnetoelastic behavior of mechanically alloyed FeRh compound, Journal of Applied Physics. 81 (1997) 2315–2320. https://doi.org/10.1063/1.364290.
486. Y. Kaneta, S. Ishino, Y. Chen, S. Iwata, A. Iwase, Theoretical Calculations for Magnetic Property of FeRh Inter-Metallic Compound with Site-Exchange Defects, Japanese Journal of Applied Physics. 50 (2011) 105803. https://doi.org/10.1143/JJAP.50.105803.
487. Y. Kibata, F. Hori, R. Oshima, M. Komatsu, M. Kiritani, Defect Structures of Intermetallic FeRh Alloys Induced by High-Speed Deformation, in: Symposium BB – Defect Properties and Related Phenomena in Intermetallic Alloys, 2002. https://doi.org/10.1557/PROC-753-BB5.38.
488. R. Oshima, F. Hori, Y. Kibata, M. Komatsu, M. Kiritani, Defect structures and phase transitions of FeRh alloys deformed at high speed deformation, Materials Science and Engineering: A. 350 (2003) 139–144. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00715-3.
489. R. Oshima, F. Hori, M. Fukuzumi, M. Komatsu, M. Kiritani, Positron Annihilation Study on Defects and Phase Transition of FeRh Alloys Subjected to High-Speed Deformation, Radiation Effects and Defects in Solids. 157 (2002) 127–135. https://doi.org/10.1080/10420150211400.

490. H. Morita, K. Koike, T. Kaneko, K. Watanabe, H. Fujimori, Hysteresis loop of thermomagnetic curve of Fe□Rh alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 140–144, Part 1 (1995) 77–78. https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)00844-2.
491. M. Takahashi, R. Oshima, Annealing Effect on Phase Transition of Equiatomic FeRh Alloy, Materials Transactions, JIM. 36 (1995) 735–742. https://doi.org/10.2320/matertrans1989.36.735.
492. E. Stern-Taulats, T. Castán, A. Planes, L.H. Lewis, R. Barua, S. Pramanick, S. Majumdar, L. Mañosa, Giant multicaloric response of bulk Fe49Rh51, Phys. Rev. B. 95 (2017) 104424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.104424.
493. A. Chirkova, F. Bittner, K. Nenkov, N.V. Baranov, L. Schultz, K. Nielsch, T.G. Woodcock, The effect of the microstructure on the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in FeRh alloys, Acta Materialia. 131 (2017) 31–38. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.005.
494. A.A. Amirov, F. Cugini, A.P. Kamantsev, T. Gottschall, M. Solzi, A.M. Aliev, Yu.I. Spichkin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, Direct measurements of the magnetocaloric effect of Fe49Rh51 using the mirage effect, Journal of Applied Physics. 127 (2020) 233905. https://doi.org/10.1063/5.0006355.
495. N.A. Zarkevich, D.D. Johnson, Reliable thermodynamic estimators for screening caloric materials, Journal of Alloys and Compounds. 802 (2019) 712–722. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.150.
496. A.M.G. Carvalho, D.H.C. Araújo, H.F. Canova, C.B. Rodella, D.H. Barrett, S.L. Cuffini, R.N. Costa, R.S. Nunes, X-ray powder diffraction at the XRD1 beamline at LNLS, Journal of Synchrotron Radiation. 23 (2016) 1501–1506. https://doi.org/10.1107/S1600577516012686.
497. A. Quintana-Nedelcos, J.L. Sánchez Llamazares, C.F. Sánchez-Valdés, P. Álvarez Alonso, P. Gorria, P. Shamba, N.A. Morley, On the correct estimation of the magnetic entropy change across the magneto-structural transition from the Maxwell relation: Study of MnCoGeBx alloy ribbons, Journal of Alloys and Compounds. 694 (2017) 1189–1195. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.116.
498. H. Miyajima, S. Yuasa, Structural phase transition and magnetic properties of FeRh1−xCox alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 104 (1992) 2025–2026. https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91652-A.
499. C.C. Chao, P. Duwez, C.C. Tsuei, Metastable fcc Fe–Rh Alloys and the Fe–Rh Phase Diagram, Journal of Applied Physics. 42 (1971) 4282–4284. https://doi.org/10.1063/1.1659766.
500. J. Neuefeind, M. Feygenson, J. Carruth, R. Hoffmann, K.K. Chipley, The Nanoscale Ordered MAterials Diffractometer NOMAD at the Spallation Neutron Source SNS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 287 (2012) 68–75. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.05.037.
501. A. Rogalev, F. Wilhelm, Magnetic circular dichroism in the hard X-ray range, Phys. Metals Metallogr. 116 (2015) 1285–1336. https://doi.org/10.1134/S0031918X15130013.
502. B.T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 1943–1946. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1943.
503. P. Carra, B.T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, X-ray circular dichroism and local magnetic fields, Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 694–697. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.694.
504. B.L. Gyorffy, A.J. Pindor, J. Staunton, G.M. Stocks, H. Winter, A first-principles theory of ferromagnetic phase transitions in metals, J. Phys. F: Met. Phys. 15 (1985) 1337. https://doi.org/10.1088/0305-4608/15/6/018.
505. A.M. Aliev, A.B. Batdalov, L.N. Khanov, A.P. Kamantsev, V.V. Koledov, A.V. Mashirov, V.G. Shavrov, R.M. Grechishkin, A.R. Kaul', V. Sampath, Reversible magnetocaloric effect in materials with first order phase transitions in cyclic magnetic fields: $Fe_{48}Rh_{52}$ and

Sm $_{0.6}$ Sr $_{0.4}$ MnO $_{3}$, Applied Physics Letters. 109 (2016) 202407. https://doi.org/10.1063/1.4968241.
506. V.V. Khovaylo, K.P. Skokov, O. Gutfleisch, H. Miki, R. Kainuma, T. Kanomata, Reversibility and irreversibility of magnetocaloric effect in a metamagnetic shape memory alloy under cyclic action of a magnetic field, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 052503. https://doi.org/10.1063/1.3476348.
507. V.V. Kokorin, V.V. Koledov, V.G. Shavrov, S.M. Konoplyuk, S. Thürer, D.A. Troyanovsky, H.J. Maier, V.V. Khovaylo, Effect of thermal cycling on the martensitic transformation in Ni-Mn-In alloys, Journal of Applied Physics. 116 (2014) 103515. https://doi.org/10.1063/1.4895585.
508. K.P. Skokov, K.-H. Müller, J.D. Moore, J. Liu, A.Yu. Karpenkov, M. Krautz, O. Gutfleisch, Influence of thermal hysteresis and field cycling on the magnetocaloric effect in LaFe11.6Si1.4, Journal of Alloys and Compounds. 552 (2013) 310–317. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.008.
509. F. Hu, B. Shen, J. Sun, G. Wang, Z. Cheng, Very large magnetic entropy change near room temperature in LaFe11.2Co0.7Si1.1, Applied Physics Letters. 80 (2002) 826–828. https://doi.org/10.1063/1.1447592.
510. Z. Zhang, R.D. James, S. Müller, Energy barriers and hysteresis in martensitic phase transformations, Acta Materialia. 57 (2009) 4332–4352. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.05.034.
511. W. Lu, Y. Xu, X. Fang, Y. Song, X. Li, Kinetics of first order magnetostructural transition in single crystalline FeRh thin film, in: 2015 IEEE Magnetics Conference (INTERMAG), 2015: pp. 1–1. https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7156775.
512. D.J. Keavney, Y. Choi, M.V. Holt, V. Uhlíř, D. Arena, E.E. Fullerton, P.J. Ryan, J.-W. Kim, Phase Coexistence and Kinetic Arrest in the Magnetostructural Transition of the Ordered Alloy FeRh, Scientific Reports. 8 (2018) 1–7. https://doi.org/10.1038/s41598-018-20101-0.
513. B. Bergman, G. Ju, J. Hohlfeld, R.J.M. Van De Veerdonk, J.-Y. Kim, X. Wu, D. Weller, B. Koopmans, Identifying growth mechanisms for laser-induced magnetization in FeRh, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. 73 (2006). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.060407.
514. T. Zhou, M.K. Cher, L. Shen, J.F. Hu, Z.M. Yuan, On the origin of giant magnetocaloric effect and thermal hysteresis in multifunctional α-FeRh thin films, Physics Letters A. 377 (2013) 3052–3059. https://doi.org/10.1016/j.physleta.2013.09.027.
515. R. Barua, F. Jiménez-Villacorta, L.H. Lewis, Towards tailoring the magnetocaloric response in FeRh-based ternary compounds, Journal of Applied Physics. 115 (2014) 17A903. https://doi.org/10.1063/1.4854975.
516. M. Manekar, S.B. Roy, Very large refrigerant capacity at room temperature with reproducible magnetocaloric effect in Fe $_{0.975}$ Ni $_{0.025}$ Rh, Journal of Physics D: Applied Physics. 44 (2011) 242001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/24/242001.
517. N.V. Baranov, Y.A. Barabanova, A.I. Kozlov, The effect of partial substitution of rhodium on the magnetic and electrical properties of the FeRh alloy, Physics of Metals and Metallography. 72 (1991) 65–70.
518. N.V. Baranov, E.A. Barabanova, Electrical resistivity and magnetic phase transitions in modified FeRh compounds, Journal of Alloys and Compounds. 219 (1995) 139–148. https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01375-6.
519. A.M. Chirkova, A.S. Volegov, D.S. Neznakhin, E.A. Stepanova, N.V. Baranov, Pressure Induced AF - F - AF Magnetic Phase Transformations in Pd Substituted FeRh Compound, Solid State Phenomena. 190 (2012) 299–302. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.190.299.

520. S. Yuasa, Y. Otani, H. Miyajima, A. Sakuma, Magnetic Properties of bcc FeRh1-xMx Systems, IEEE Translation Journal on Magnetics in Japan. 9 (1994) 202–209. https://doi.org/10.1109/TJMJ.1994.4565981.
521. S. Yuasa, T. Akiyama, H. Miyajima, Y. Otani, Change in the Resistivity of bcc and bct FeRh Alloys at First-Order Magnetic Phase Transitions, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3978–3985. https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.3978.
522. H. Miyajima, S. Yuasa, Y. Otani, First-Order Magnetic Phase Transitions Observed in bct FeRh–Pt, Pd Systems, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 232. https://doi.org/10.7567/JJAPS.32S3.232.
523. S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, A. Sakuma, Magnetism of Body-Centered Tetragonal FeRh1-xPdx Alloys (I) Magnetic Properties, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 4906–4913. https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.4906.
524. T. Fukuda, T. Kakeshita, Martensitic transformation in Pd doped FeRh exhibiting a metamagnetic transition, Journal of Alloys and Compounds. 563 (2013) 192–196. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.02.029.
525. Y. Yokoyama, M. Usukura, S. Yuasa, Y. Suzuki, H. Miyajima, T. Katayama, MFM observation of magnetic phase transitions in ordered FeRh systems, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 177–181 (1998) 181–182. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00953-0.
526. C.J. Kinane, M. Loving, M.A. de Vries, R. Fan, T.R. Charlton, J.S. Claydon, D.A. Arena, F. Maccherozzi, S.S. Dhesi, D. Heiman, C.H. Marrows, L.H. Lewis, S. Langridge, Observation of a temperature dependent asymmetry in the domain structure of a Pd-doped FeRh epilayer, New J. Phys. 16 (2014) 113073. https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/11/113073.
527. Y. Wakisaka, Y. Uemura, T. Yokoyama, H. Asakura, H. Morimoto, M. Tabuchi, D. Ohshima, T. Kato, S. Iwata, Anomalous structural behavior in the metamagnetic transition of FeRh thin films from a local viewpoint, Phys. Rev. B. 92 (2015) 184408. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.184408.
528. T. Miyanaga, T. Itoga, T. Okazaki, K. Nitta, Local structural change under antiferro- and ferromagnetic transition in FeRh alloy, J. Phys.: Conf. Ser. 190 (2009) 012097. https://doi.org/10.1088/1742-6596/190/1/012097.
529. K. Uebayashi, H. Shimizu, H. Yamada, Structure and Magnetism of Fe(Rh,Pd) Alloys, Materials Transactions. 47 (2006) 456–459. https://doi.org/10.2320/matertrans.47.456.
530. S. Polesya, S. Mankovsky, D. Ködderitzsch, J. Minár, H. Ebert, Finite-temperature magnetism of FeRh compounds, Phys. Rev. B. 93 (2016) 024423. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.024423.
531. M.P. Belov, A.B. Syzdykova, I.A. Abrikosov, Temperature-dependent lattice dynamics of antiferromagnetic and ferromagnetic phases of FeRh, Phys. Rev. B. 101 (2020) 134303. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.134303.
532. C.J. Schinkel, R. Hartog, F.H.A.M. Hochstenbach, On the magnetic and electrical properties of nearly equiatomic ordered FeRh alloys, J. Phys. F: Met. Phys. 4 (1974) 1412. https://doi.org/10.1088/0305-4608/4/9/013.
533. W. Lu, N.T. Nam, T. Suzuki, Effect of Pt Doping on the Structure, Magnetic, and Magneto-Optical Properties of Ordered FeRh-Pt Thin Films, IEEE Transactions on Magnetics. 45 (2009) 2716–2719. https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2018650.
534. P. Kushwaha, P. Bag, R. Rawat, P. Chaddah, First-order antiferro–ferromagnetic transition in Fe 49 (Rh 0.93 Pd 0.07) 51 under simultaneous application of magnetic field and external pressure, J. Phys.: Condens. Matter. 24 (2012) 096005. https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/9/096005.
535. P. Kushwaha, A. Lakhani, R. Rawat, P. Chaddah, Low-temperature study of field-induced antiferromagnetic-ferromagnetic transition in Pd-doped Fe-Rh, Phys. Rev. B. 80 (2009) 174413. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.174413.

536. R. Fan, C.J. Kinane, T.R. Charlton, R. Dorner, M. Ali, M.A. de Vries, R.M.D. Brydson, C.H. Marrows, B.J. Hickey, D.A. Arena, B.K. Tanner, G. Nisbet, S. Langridge, Ferromagnetism at the interfaces of antiferromagnetic FeRh epilayers, Phys. Rev. B. 82 (2010) 184418. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.184418.
537. J. Ye, M. Hauke, V. Singh, R. Rawat, M. Gupta, A. Tayal, S.M. Amir, J. Stahn, A. Paul, Magnetic properties of ordered polycrystalline FeRh thin films, RSC Adv. 7 (2017) 44097–44103. https://doi.org/10.1039/C7RA06738K.
538. C. Baldasseroni, G.K. Pálsson, C. Bordel, S. Valencia, A.A. Unal, F. Kronast, S. Nemsak, C.S. Fadley, J.A. Borchers, B.B. Maranville, F. Hellman, Effect of capping material on interfacial ferromagnetism in FeRh thin films, Journal of Applied Physics. 115 (2014) 043919. https://doi.org/10.1063/1.4862961.
539. C. Bull, C.W. Barton, W. Griggs, A. Caruana, C.J. Kinane, P.W. Nutter, T. Thomson, PNR study of the phase transition in FeRh thin films, APL Materials. 7 (2019) 101117. https://doi.org/10.1063/1.5120622.
540. S.P. Bennett, H. Ambaye, H. Lee, P. LeClair, G.J. Mankey, V. Lauter, Direct Evidence of Anomalous Interfacial Magnetization in Metamagnetic Pd doped FeRh Thin Films, Scientific Reports. 5 (2015) 1–5. https://doi.org/10.1038/srep09142.
541. O. Pavlukhina, V. Sokolovskiy, V. Buchelnikov, M. Zagrebin, Structural, magnetic and electronic properties of FeRhxPd1-x compounds: Ab initio study, Physica B: Condensed Matter. 578 (2020) 411882. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411882.
542. A. Hernando, E. Navarro, A.R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, Magnetic properties of disordered grain boundaries in nanocrystalline FeRh alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 203 (1999) 223–225. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00247-4.
543. G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamcis for liquid metals, Physical Review B. 47 (1993) 558.
544. G. Kresse, J. Hafner, Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals, Physical Review B. 48 (1993) 13115–13118. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115.
545. G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium, Physical Review B. 49 (1994) 14251–14269. https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0.
546. J. Hafner, Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond, Journal of Computational Chemistry. 29 (2008) 2044–2078. https://doi.org/10.1002/jcc.21057.
547. P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, Phys. Rev. B. 50 (1994) 17953–17979. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953.
548. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865.
549. I. Ohnuma, T. Gendo, R. Kainuma, G. Inden, K. Ishida, Phase Equilibria and Thermodynamic Evaluation Approximating Short-range Ordering Energy in the Fe–Rh Binary System, ISIJ International. 49 (2009) 1212–1219. https://doi.org/10.2355/isijinternational.49.1212.
550. M. Methfessel, A.T. Paxton, High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals, Phys. Rev. B. 40 (1989) 3616–3621. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616.
551. V. Wang, N. Xu, J.-C. Liu, G. Tang, W.-T. Geng, VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code, Computer Physics Communications. 267 (2021) 108033. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108033.
552. S. Yuasa, H. Miyajima, Y. Otani, G. Masada, N. Wakabayashi, K. Tajima, X-Ray Diffraction Studies of FeRh0.38Pd0.62 Alloy with Orthorhombic Structure, J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 3153–3156. https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.3153.
553. B.H. Toby, EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, J Appl Cryst. 34 (2001) 210–213. https://doi.org/10.1107/S0021889801002242.

554. H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J Appl Cryst. 2 (1969) 65–71. https://doi.org/10.1107/S0021889869006558.
555. J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B: Condensed Matter. 192 (1993) 55–69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I.
556. И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, В.П. Саченко, EXAFS-спектроскопия — новый метод структурных исследований, Успехи физических наук. 149 (1986) 275–324.
557. B. Ravel, M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, Journal of Synchrotron Radiation. 12 (2005) 537–541. https://doi.org/10.1107/S0909049505012719.
558. F. Sayetat, P. Fertey, M. Kessler, An Easy Method for the Determination of Debye Temperature from Thermal Expansion Analyses, J Appl Cryst. 31 (1998) 121–127. https://doi.org/10.1107/S0021889897006936.
559. K. Kreiner, H. Michor, G. Hilscher, N.V. Baranov, S.V. Zemlyanski, Evolution of the electronic specific heat and magnetic order in (Fe1− xNix)Rh, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 177–181 (1998) 581–582. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(97)00282-5.
560. E. Lovell, A.M. Pereira, A.D. Caplin, J. Lyubina, L.F. Cohen, Dynamics of the First-Order Metamagnetic Transition in Magnetocaloric La(Fe,Si)13: Reducing Hysteresis, Advanced Energy Materials. 5 (2015) 1401639. https://doi.org/10.1002/aenm.201401639.
561. E. Lovell, K. Morrison, A.M. Pereira, D. Caplin, O. Gutfleisch, L.F. Cohen, Scanning Hall Probe Imaging of LaFe13-xSix, Advances in Science and Technology. 93 (2014) 219–224. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.93.219.
562. J.D. Moore, G.K. Perkins, Y. Bugoslavsky, L.F. Cohen, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, P. Chaddah, K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, Correlating the local magnetic properties of the magnetic phase transition in Gd5Ge4 using scanning Hall probe imaging, Phys. Rev. B. 73 (2006) 144426. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.144426.
563. J.D. Moore, G.K. Perkins, K. Morrison, L. Ghivelder, M.K. Chattopadhyay, S.B. Roy, P. Chaddah, K.A.G. Jr, V.K. Pecharsky, L.F. Cohen, Local probing of arrested kinetics in Gd5Ge4, J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 465212. https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/46/465212.
564. J. Nelson, S. Sanvito, Predicting the Curie temperature of ferromagnets using machine learning, Phys. Rev. Materials. 3 (2019) 104405. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.104405.
565. C.S.S.R. Kumar, F. Mohammad, Magnetic nanomaterials for hyperthermia-based therapy and controlled drug delivery, Advanced Drug Delivery Reviews. 63 (2011) 789–808. https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.03.008.
566. B. Thiesen, A. Jordan, Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia, Int J Hyperthermia. 24 (2008) 467–474. https://doi.org/10.1080/02656730802104757.
567. R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrott, C.B. Taylor, Selective Inductive Heating of Lymph Nodes, Annals of Surgery. 146 (1957) 596–606.
568. I. Hilger, In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia, International Journal of Hyperthermia. 29 (2013) 828–834. https://doi.org/10.3109/02656736.2013.832815.
569. Q. Pankhurst, S. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine: the story so far, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 501002. https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/50/501002.
570. I.A. Brezovich, Low frequency hyperthermia: Capacitive and ferromagnetic thermoseed methods, Med. Phys. Monograph. (1988) 82–111.
571. A. Figuerola, R. Di Corato, L. Manna, T. Pellegrino, From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications, Pharmacological Research. 62 (2010) 126–143. https://doi.org/10.1016/j.phrs.2009.12.012.

572. R. Hergt, W. Andra, C.G. d'Ambly, I. Hilger, W.A. Kaiser, U. Richter, H.-G. Schmidt, Physical limits of hyperthermia using magnetite fine particles, IEEE Transactions on Magnetics. 34 (1998) 3745–3754. https://doi.org/10.1109/20.718537.
573. G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, A.G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, K. O\textquotesingleGrady, Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 312001. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/31/312001.
574. Physics of Magnetism, Krieger Pub Co, Huntington, N.Y, 1978.
575. N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, Chem Soc Rev. 38 (2009) 2532–2542. https://doi.org/10.1039/b815548h.
576. S. Balivada, R.S. Rachakatla, H. Wang, T.N. Samarakoon, R.K. Dani, M. Pyle, F.O. Kroh, B. Walker, X. Leaym, O.B. Koper, M. Tamura, V. Chikan, S.H. Bossmann, D.L. Troyer, A/C magnetic hyperthermia of melanoma mediated by iron(0)/iron oxide core/shell magnetic nanoparticles: a mouse study, BMC Cancer. 10 (2010) 119. https://doi.org/10.1186/1471-2407-10-119.
577. B. Behdadfar, A. Kermanpur, H. Sadeghi-Aliabadi, M. del P. Morales, M. Mozaffari, Synthesis of aqueous ferrofluids of ZnxFe3−xO4 nanoparticles by citric acid assisted hydrothermal-reduction route for magnetic hyperthermia applications, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 14 (2012) 2211–2217. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.034.
578. A.S. Prasad, S.N. Dolia, RETRACTED: Gd substituted NiCa ferrite/poly vinyl alcohol nanocomposite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 391 (2015) 223. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.055.
579. M.A. Dar, J. Shah, W.A. Siddiqui, R.K. Kotnala, Influence of synthesis approach on structural and magnetic properties of lithium ferrite nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds. 523 (2012) 36–42. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.083.
580. D.-H. Kim, S.-H. Lee, K.-N. Kim, K.-M. Kim, I.-B. Shim, Y.-K. Lee, Temperature change of various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 293 (2005) 320–327. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.02.077.
581. S. Yan, J. Yin, E. Zhou, Study on the synthesis of NiZnCu ferrite nanoparticles by PVA sol–gel method and their magnetic properties, Journal of Alloys and Compounds. 450 (2008) 417–420. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.10.144.
582. Y. Hadadian, A.P. Ramos, T.Z. Pavan, Role of zinc substitution in magnetic hyperthermia properties of magnetite nanoparticles: interplay between intrinsic properties and dipolar interactions, Scientific Reports. 9 (2019) 1–14. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54250-7.
583. S. He, H. Zhang, Y. Liu, F. Sun, X. Yu, X. Li, L. Zhang, L. Wang, K. Mao, G. Wang, Y. Lin, Z. Han, R. Sabirianov, H. Zeng, Maximizing Specific Loss Power for Magnetic Hyperthermia by Hard–Soft Mixed Ferrites, Small. 14 (2018) 1800135. https://doi.org/10.1002/smll.201800135.
584. M. Yakob, R.A. Putra, NANOPARTICLE FABRICATION OF COxNi1-xFe2O4 (x=0.0.25.0.5.0.75.1.0) USING CO-PRECIPITATION METHODE AT LOW TEMPERATURE, Jurnal Neutrino:Jurnal Fisika Dan Aplikasinya. 11 (2019) 52–56. https://doi.org/10.18860/neu.v11i2.7261.
585. T.L. Kline, Y.-H. Xu, Y. Jing, J.-P. Wang, Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321 (2009) 1525–1528. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.079.
586. R.-J. Chung, H.-Y. Wang, K.-T. Wu, Preparation and Characterization of Fe-Au Alloy Nanoparticles for Hyperthermia Application, (2014). https://doi.org/10.5405/jmbe.1569.

587. S.A. Corr, Y.P. Rakovich, Y.K. Gun'ko, Multifunctional Magnetic-fluorescent Nanocomposites for Biomedical Applications, Nanoscale Res Lett. 3 (2008) 87–104. https://doi.org/10.1007/s11671-008-9122-8.
588. D.-H. Kim, E.A. Rozhkova, I.V. Ulasov, S.D. Bader, T. Rajh, M.S. Lesniak, V. Novosad, Biofunctionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction, Nature Materials. 9 (2010) 165–171. https://doi.org/10.1038/nmat2591.
589. M.V. Tkachenko, A.S. Kamzin, L.P. Ol'khovik, T.M. Tkachenko, S. Keshri, Synthesis and Study of the New Class of Magnetic Bioceramics for Biomedical Applications: Mossbauer Studies, Solid State Phenomena. 215 (2014) 480–488. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.480.
590. M.V. Tkachenko, L.P. Ol'khovik, A.S. Kamzin, Magnetic ceramics based on hydroxyapatite modified by particles of M-type hexagonal ferrite for medical applications, Phys. Solid State. 53 (2011) 1588. https://doi.org/10.1134/S1063783411080294.
591. H. Anwar, A. Maqsood, Temperature dependent structural and electrical analysis of mn-zn nano ferrites, J Pak Mater Soc. 4 (2010) 81.
592. G. Vallejo-Fernandez, O. Whear, A.G. Roca, S. Hussain, J. Timmis, V. Patel, K. O'Grady, Mechanisms of hyperthermia in magnetic nanoparticles, Journal of Physics D: Applied Physics. 46 (2013) 312001.
593. Y.L. Raikher, V.I. Stepanov, Physical aspects of magnetic hyperthermia: Low-frequency ac field absorption in a magnetic colloid, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 368 (2014) 421–427.
594. M.I. Shliomis, V.I. Stepanov, Theory of the dynamic susceptibility of magnetic fluids, Advances in Chemical Physics: Relaxation Phenomena in Condensed Matter. 87 (1994) 1–30.
595. Y. Hadadian, A.P. Ramos, T.Z. Pavan, Role of zinc substitution in magnetic hyperthermia properties of magnetite nanoparticles: interplay between intrinsic properties and dipolar interactions, Scientific Reports. 9 (2019) 18048. https://doi.org/10.1038/s41598-019-54250-7.
596. K. Enpuku, A.L. Elrefai, T. Yoshida, T. Kahmann, J. Zhong, T. Viereck, F. Ludwig, Estimation of the effective magnetic anisotropy constant of multi-core based magnetic nanoparticles from the temperature dependence of the coercive field, Journal of Applied Physics. 127 (2020) 133903. https://doi.org/10.1063/1.5144713.
597. M.A. Ait Kerroum, A. Essyed, C. Iacovita, W. Baaziz, D. Ihiawakrim, O. Mounkachi, M. Hamedoun, A. Benyoussef, M. Benaissa, O. Ersen, The effect of basic pH on the elaboration of ZnFe2O4 nanoparticles by co-precipitation method: Structural, magnetic and hyperthermia characterization, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 478 (2019) 239–246. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.01.081.
598. T. González-Carreño, M.P. Morales, C.J. Serna, Barium ferrite nanoparticles prepared directly by aerosol pyrolysis, Materials Letters. 43 (2000) 97–101. https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00238-4.
599. S. Peng, C. Wang, J. Xie, S. Sun, Synthesis and Stabilization of Monodisperse Fe Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10676–10677. https://doi.org/10.1021/ja063969h.
600. K.L. McNerny, Y. Kim, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, Chemical synthesis of monodisperse γ-Fe–Ni magnetic nanoparticles with tunable Curie temperatures for self-regulated hyperthermia, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 09A312. https://doi.org/10.1063/1.3348738.
601. S. Yan, J. Yin, E. Zhou, Study on the synthesis of NiZnCu ferrite nanoparticles by PVA sol–gel method and their magnetic properties, Journal of Alloys and Compounds. 450 (2008) 417–420.

602. S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner, Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium, Physical Review B. 57 (1998) 3478–3490. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.3478.
603. B. Pimentel, R.J. Caraballo-Vivas, N.R. Checca, V.I. Zverev, R.T. Salakhova, L.A. Makarova, A.P. Pyatakov, N.S. Perov, A.M. Tishin, A.A. Shtil, Threshold heating temperature for magnetic hyperthermia: controlling the heat exchange with the blocking temperature of magnetic nanoparticles, Journal of Solid State Chemistry. 260 (2018) 34–38.
604. H. Hejase, S.S. Hayek, S. Qadri, Y. Haik, MnZnFe nanoparticles for self-controlled magnetic hyperthermia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 324 (2012) 3620–3628. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.03.043.
605. M. Nauman, M.H. Alnasir, M.A. Hamayun, Y. Wang, M. Shatruk, S. Manzoor, Size-dependent magnetic and magnetothermal properties of gadolinium silicide nanoparticles, RSC Advances. 10 (2020) 28383–28389.
606. A.A. Kuznetsov, V.G. Leontiev, V.A. Brukvin, G.N. Vorozhtsov, B.Ya. Kogan, O.A. Shlyakhtin, A.M. Yunin, O.I. Tsybin, O.A. Kuznetsov, Local radiofrequency-induced hyperthermia using CuNi nanoparticles with therapeutically suitable Curie temperature, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 311 (2007) 197–203. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.11.199.
607. V.A. Bautin, N.S. Perov, R.A. Rytov, E.M. Gubanova, N.A. Usov, Magnetostatic properties of assembly of magnetic vortices, Physica B: Condensed Matter. 582 (2020) 411964. https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411964.
608. N.A. Frey, S. Peng, K. Cheng, S. Sun, Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage, Chemical Society Reviews. 38 (2009) 2532–2542. https://doi.org/10.1039/B815548H.
609. S.R. Trout, C.D. Graham Jr, Magnetocrystalline anisotropy, magnetostriction and saturation magnetization of SmCo5 single crystals, PhD Thesis, American Institute of Physics, 1979.
610. Y. Akin, I.M. Obaidat, B. Issa, Y. Haik, Ni1-x Crx alloy for self controlled magnetic hyperthermia, Crystal Research and Technology. 44 (2009) 386–390. https://doi.org/10.1002/crat.200800502.
611. P. Raja, T. Yadavalli, D. Ravi, H.A. Therese, C. Ramasamy, Y. Hayakawa, Synthesis and magnetic properties of gadolinium substituted zinc ferrites, Materials Letters. 188 (2017) 406–408.
612. S.C. Wuang, K.G. Neoh, E.-T. Kang, D.W. Pack, D.E. Leckband, Synthesis and functionalization of polypyrrole-Fe 3 O 4 nanoparticles for applications in biomedicine, Journal of Materials Chemistry. 17 (2007) 3354–3362.
613. M. Houshiar, F. Zebhi, Z.J. Razi, A. Alidoust, Z. Askari, Synthesis of cobalt ferrite (CoFe2O4) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 371 (2014) 43–48. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059.
614. P. Naderi, S.M. Masoudpanah, S. Alamolhoda, Magnetic properties of Li0.5Fe2.5O4 nanoparticles synthesized by solution combustion method, Appl. Phys. A. 123 (2017) 702. https://doi.org/10.1007/s00339-017-1304-8.
615. O.A. Shlyakhtin, V.G. Leontiev, Y.-J. Oh, A.A. Kuznetsov, New manganite-based mediators for self-controlled magnetic heating, Smart Materials and Structures. 16 (2007) N35.
616. J. Calvo-de la Rosa, M. Segarra, Optimization of the Synthesis of Copper Ferrite Nanoparticles by a Polymer-Assisted Sol–Gel Method, ACS Omega. 4 (2019) 18289–18298. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02295.
617. F.M. Martín-Saavedra, E. Ruíz-Hernández, A. Boré, D. Arcos, M. Vallet-Regí, N. Vilaboa, Magnetic mesoporous silica spheres for hyperthermia therapy, Acta Biomaterialia. 6 (2010) 4522–4531. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.06.030.

618. R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 252 (2002) 370–374. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0.
619. Y. Cao, Y. Yuan, Y. Shang, V.I. Zverev, R.R. Gimaev, R. Barua, R.L. Hadimani, L. Mei, G. Guo, H. Fu, Phase transition and magnetocaloric effect in particulate Fe-Rh alloys, Journal of Materials Science. 55 (2020) 13363–13371. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04921-y.
620. C. Wang, S. Peng, L.-M. Lacroix, S. Sun, Synthesis of high magnetic moment CoFe nanoparticles via interfacial diffusion in core/shell structured Co/Fe nanoparticles, Nano Research. 2 (2009) 380–385.
621. S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices, Science. 287 (2000) 1989–1992.
622. J. Yi-Jiao, H. Wei, Y. Jun, H. Bo, C. Zi-Yu, G. You-Hui, Z. Xiang-Qun, Y. Hai-Tao, C. Zhao-Hua, Determination of the magnetic anisotropy constant of Cu/Fe/SiO2/Si by a magneto-optical Kerr effect susceptometer, Chinese Physics B. 23 (2013) 017502.
623. G. Ferk, M. Drofenik, D. Lisjak, A. Hamler, Z. Jagličić, D. Makovec, Synthesis and characterization of Mg1+xFe2−2xTixO4 nanoparticles with an adjustable Curie point, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 350 (2014) 124–128. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.037.
624. I. Hilger, R. Hergt, W.A. Kaiser, Use of magnetic nanoparticle heating in the treatment of breast cancer, IEE Proceedings - Nanobiotechnology. 152 (2005) 33–39. https://doi.org/10.1049/ip-nbt:20055018.
625. R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, Magnetic particle hyperthermia: nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, J. Phys.: Condens. Matter. 18 (2006) S2919–S2934. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/38/S26.
626. N.A. Usov, Low frequency hysteresis loops of superparamagnetic nanoparticles with uniaxial anisotropy, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 123909. https://doi.org/10.1063/1.3445879.
627. J. Carrey, B. Mehdaoui, M. Respaud, Simple models for dynamic hysteresis loop calculations of magnetic single-domain nanoparticles: Application to magnetic hyperthermia optimization, Journal of Applied Physics. 109 (2011) 083921. https://doi.org/10.1063/1.3551582.
628. N.A. Usov, O.N. Serebryakova, V.P. Tarasov, Interaction Effects in Assembly of Magnetic Nanoparticles, Nanoscale Research Letters. 12 (2017) 489. https://doi.org/10.1186/s11671-017-2263-x.
629. R.R. Wildeboer, P. Southern, Q.A. Pankhurst, On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials, Journal of Physics D: Applied Physics. 47 (2014) 495003.
630. G.E.P. BOX, H.L. LUCAS, DESIGN OF EXPERIMENTS IN NON-LINEAR SITUATIONS, Biometrika. 46 (1959) 77–90. https://doi.org/10.1093/biomet/46.1-2.77.
631. M. Ma, Y. Wu, J. Zhou, Y. Sun, Y. Zhang, N. Gu, Size dependence of specific power absorption of Fe3O4 particles in AC magnetic field, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 268 (2004) 33–39. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(03)00426-8.
632. Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, Optimal size for heating efficiency of superparamagnetic dextran-coated magnetite nanoparticles for application in magnetic fluid hyperthermia, Physica C: Superconductivity and Its Applications. 549 (2018) 84–87. https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.02.060.
633. Z. Shaterabadi, G. Nabiyouni, M. Soleymani, Correlation between effects of the particle size and magnetic field strength on the magnetic hyperthermia efficiency of dextran-coated magnetite nanoparticles, Materials Science and Engineering: C. 117 (2020) 111274. https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111274.

634. B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey, S. Lachaize, L.-M. Lacroix, M. Gougeon, B. Chaudret, M. Respaud, Optimal Size of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: A Combined Theoretical and Experimental Study, Advanced Functional Materials. 21 (2011) 4573–4581. https://doi.org/10.1002/adfm.201101243.
635. В.И. Петинов, Получение и свойства наночастиц гадолиния, Журнал Физической Химии. 90 (2016). https://doi.org/10.7868/S0044453716070232.
636. I. Aruna, B.R. Mehta, L.K. Malhotra, S.M. Shivaprasad, Stability and Hydrogenation of "Bare" Gadolinium Nanoparticles, Advanced Functional Materials. 15 (2005) 131–137. https://doi.org/10.1002/adfm.200400097.
637. C. Schöttle, S. Rudel, R. Popescu, D. Gerthsen, F. Kraus, C. Feldmann, Nanosized Gadolinium and Uranium—Two Representatives of High-Reactivity Lanthanide and Actinide Metal Nanoparticles, ACS Omega. 2 (2017) 9144–9149. https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01442.
638. Z.C. Yan, Y.H. Huang, Y. Zhang, H. Okumura, J.Q. Xiao, S. Stoyanov, V. Skumryev, G.C. Hadjipanayis, C. Nelson, Magnetic properties of gadolinium and terbium nanoparticles produced via multilayer precursors, Phys. Rev. B. 67 (2003) 054403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.054403.
639. J.A. Nelson, L.H. Bennett, M.J. Wagner, Solution Synthesis of Gadolinium Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 2979–2983. https://doi.org/10.1021/ja0122703.
640. M.O. Oyewumi, R.A. Yokel, M. Jay, T. Coakley, R.J. Mumper, Comparison of cell uptake, biodistribution and tumor retention of folate-coated and PEG-coated gadolinium nanoparticles in tumor-bearing mice, Journal of Controlled Release. 95 (2004) 613–626. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2004.01.002.
641. P.E. Chizhov, A.N. Kostigov, V.I. Petinov, Structure and magnetic properties of rare earth small particles, Solid State Communications. 42 (1982) 323–326. https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90551-8.
642. Y.G. Morozov, A.N. Kostygov, V.I. Petinov, P.E. Chizhov, Disappearance of Magnetic Ordering in Fine Gadolinium Particles, Physica Status Solidi (a). 32 (1975) K119–K121. https://doi.org/10.1002/pssa.2210320253.
643. O. Singh, A.E. Curzon, On the structure and magnetic properties of rare-earth small particles, Solid State Communications. 44 (1982) 1121–1122. https://doi.org/10.1016/0038-1098(82)90351-9.
644. N. Iacob, G. Schinteie, P. Palade, C.M. Ticos, V. Kuncser, Stepped heating procedure for experimental SAR evaluation of ferrofluids, Eur. Phys. J. E. 38 (2015) 57. https://doi.org/10.1140/epje/i2015-15057-8.
645. H.Y.Y. Ko, T. Suzuki, N.N. Phuoc, J. Cao, Fabrication and characterization of FeRh nanoparticles, Journal of Applied Physics. 103 (2008) 07D508. https://doi.org/10.1063/1.2832440.
646. H.Y.Y. Ko, T. Suzuki, N.T. Nam, N.N. Phuoc, J. Cao, Y. Hirotsu, Magnetic and structural characterizations on nanoparticles of FePt, FeRh and their composites, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 320 (2008) 3120–3123. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2008.08.089.
647. H.Y.Y. Ko, T. Suzuki, Synthesis and magnetic properties of self-organized FeRh nanoparticles, Journal of Applied Physics. 101 (2007) 09J103. https://doi.org/10.1063/1.2711285.
648. Z. Jia, J.W. Harrell, R.D.K. Misra, Synthesis and magnetic properties of self-assembled FeRh nanoparticles, Applied Physics Letters. 93 (2008) 022504. https://doi.org/10.1063/1.2952956.
649. R. Barua, F. Jimenez-Villacorta, J.E. Shield, D. Heiman, L.H. Lewis, Nanophase stability in a granular FeRh-Cu system, Journal of Applied Physics. 113 (2013) 17B523. https://doi.org/10.1063/1.4800742.

650. I. Suzuki, T. Koike, M. Itoh, T. Taniyama, T. Sato, Stability of ferromagnetic state of epitaxially grown ordered FeRh thin films, Journal of Applied Physics. 105 (2009) 07E501. https://doi.org/10.1063/1.3054386.
651. S. Maat, J.-U. Thiele, E.E. Fullerton, Temperature and field hysteresis of the antiferromagnetic-to-ferromagnetic phase transition in epitaxial FeRh films, Phys. Rev. B. 72 (2005) 214432. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214432.
652. S.A. Makhlouf, T. Nakamura, M. Shiga, Structure and magnetic properties of FeAl1−xRhx alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 135 (1994) 257–264. https://doi.org/10.1016/0304-8853(94)90355-7.
653. M. Liu, P. Benzo, H. Tang, M. Castiella, B. Warot-Fonrose, N. Tarrat, C. Gatel, M. Respaud, J. Morillo, M.J. Casanove, Magnetism and morphology in faceted B2-ordered FeRh nanoparticles, EPL. 116 (2016) 27006. https://doi.org/10.1209/0295-5075/116/27006.
654. D.M. Rajkumar, M. Manivel Raja, R. Gopalan, V. Chandrasekaran, Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled Gd5Si2Ge2 and Gd5Si2Ge2/Fe nanopowders, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 320 (2008) 1479–1484. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.12.005.
655. J. Feng, R. Geutjens, N.V. Thang, J. Li, X. Guo, A. Kéri, S. Basak, G. Galbács, G. Biskos, H. Nirschl, H.W. Zandbergen, E. Brück, A. Schmidt-Ott, Magnetic Phase Transition in Spark-Produced Ternary LaFeSi Nanoalloys, ACS Appl. Mater. Interfaces. 10 (2018) 6073–6078. https://doi.org/10.1021/acsami.7b15441.
656. W. Fang, C. Yuan-Fu, W. Guang-Jun, S. Ji-Rong, S. Bao-Gen, Large magnetic entropy change and magnetic properties in La (Fe 1- x Mn x) 11.7 Si 1.3 H y compounds, Chinese Phys. 12 (2003) 911–914. https://doi.org/10.1088/1009-1963/12/8/317.
657. T. Mosmann, Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: Application to proliferation and cytotoxicity assays, Journal of Immunological Methods. 65 (1983) 55–63. https://doi.org/10.1016/0022-1759(83)90303-4.
658. R. Epherre, E. Duguet, S. Mornet, E. Pollert, S. Louguet, S. Lecommandoux, C. Schatz, G. Goglio, Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route, J. Mater. Chem. 21 (2011) 4393–4401. https://doi.org/10.1039/C0JM03963B.
659. E. Pollert, K. Knížek, M. Maryško, P. Kašpar, S. Vasseur, E. Duguet, New Tc-tuned magnetic nanoparticles for self-controlled hyperthermia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 316 (2007) 122–125. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.031.
660. M.H. Ehsani, P. Kameli, M.E. Ghazi, F.S. Razavi, M. Taheri, Tunable magnetic and magnetocaloric properties of La0.6Sr0.4MnO3 nanoparticles, Journal of Applied Physics. 114 (2013) 223907. https://doi.org/10.1063/1.4846758.
661. K.L. McNerny, Y. Kim, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, Chemical synthesis of monodisperse γ-Fe–Ni magnetic nanoparticles with tunable Curie temperatures for self-regulated hyperthermia, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 09A312. https://doi.org/10.1063/1.3348738.
662. P. Scardi, L. Lutterotti, P. Maistrelli, Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry, Powder Diffraction. 9 (1994) 180–186. https://doi.org/10.1017/S0885715600019187.
663. T. Ida, Formula for the asymmetric diffraction peak profiles based on double Soller slit geometry, Review of Scientific Instruments. 69 (1998) 2268–2272. https://doi.org/10.1063/1.1148930.
664. D.-H. Ji, X. Hou, G.-D. Tang, Z.-Z. Li, D.-L. Hou, M.-G. Zhu, Oxygen content and magnetic properties of composites La0.75Sr0.25MnO3±δcalcined at different temperatures, Rare Met. 33 (2014) 452–458. https://doi.org/10.1007/s12598-013-0093-2.

665. N.S. Murthy, H. Minor, General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers, Polymer. 31 (1990) 996–1002. https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90243-R.
666. K. Navin, R. Kurchania, The effect of particle size on structural, magnetic and transport properties of La0.7Sr0.3MnO3 nanoparticles, Ceramics International. 44 (2018) 4973–4980. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.091.
667. I.J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G.F. Goya, F.H. Sánchez, Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly, Journal of Applied Physics. 118 (2015) 184304. https://doi.org/10.1063/1.4935484.
668. P. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse. 1918 (1918) 98–100.
669. A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, Phys. Rev. 56 (1939) 978–982. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978.
670. V.M. Andrade, R.J. Caraballo-Vivas, T. Costas-Soares, S.S. Pedro, D.L. Rocco, M.S. Reis, A.P.C. Campos, A.A. Coelho, Magnetic and structural investigations on La0.6Sr0.4MnO3 nanostructured manganite: Evidence of a ferrimagnetic shell, Journal of Solid State Chemistry. 219 (2014) 87–92. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.07.013.
671. H. Qin, J. Hu, J. Chen, Y. Wang, Z. Wang, Giant magnetoimpedance and colossal magnetoresistance in La0.75Sr0.25MnO3 at room temperature, Journal of Applied Physics. 91 (2002) 10003–10006. https://doi.org/10.1063/1.1481209.
672. A.P. Guimarães, Principles of Nanomagnetism, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009. https://doi.org/10.1007/978-3-642-01482-6.
673. L.A.S. de Oliveira, A. Pentón-Madrigal, A.P. Guimarães, J.P. Sinnecker, Thermally activated processes and superparamagnetism in Bi12MnO20 nanoparticles: A comparative study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 401 (2016) 890–896. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.11.013.
674. C. Schmitz-Antoniak, X-ray absorption spectroscopy on magnetic nanoscale systems for modern applications, Rep. Prog. Phys. 78 (2015) 062501. https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/062501.
675. P. de la Presa, Y. Luengo, V. Velasco, M.P. Morales, M. Iglesias, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Crespo, A. Hernando, Particle Interactions in Liquid Magnetic Colloids by Zero Field Cooled Measurements: Effects on Heating Efficiency, J. Phys. Chem. C. 119 (2015) 11022–11030. https://doi.org/10.1021/jp5115515.
676. F. Tournus, A. Tamion, Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly II. Simulation and analysis of ZFC/FC curves in the case of a magnetic anisotropy energy distribution, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 323 (2011) 1118–1127. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.057.
677. M. Respaud, J.M. Broto, H. Rakoto, A.R. Fert, L. Thomas, B. Barbara, M. Verelst, E. Snoeck, P. Lecante, A. Mosset, J. Osuna, T.O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles, Phys. Rev. B. 57 (1998) 2925–2935. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2925.
678. H. Mamiya, I. Nakatani, T. Furubayashi, M. Ohnuma, Analyses of Superparamagnetism - Magnetic Properties of Isolated Iron -Nitride Nanoparticles -, Transactions of the Magnetics Society of Japan. 2 (2002) 36–48. https://doi.org/10.3379/tmjpn2001.2.36.
679. J.S. Micha, B. Dieny, J.R. Régnard, J.F. Jacquot, J. Sort, Estimation of the Co nanoparticles size by magnetic measurements in Co/SiO2 discontinuous multilayers, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 272–276 (2004) E967–E968. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.268.

680. M. PękaŁa, K. PękaŁa, V. Drozd, J.F. Fagnard, P. Vanderbemden, Magnetocaloric effect in La0.75Sr0.25MnO3 manganite, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 322 (2010) 3460–3463. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.06.045.
681. M. Mahmoudi, A. Simchi, M. Imani, A.S. Milani, P. Stroeve, Optimal Design and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polyvinyl Alcohol for Targeted Delivery and Imaging, J. Phys. Chem. B. 112 (2008) 14470–14481. https://doi.org/10.1021/jp803016n.
682. G.T. Landi, Simple models for the heating curve in magnetic hyperthermia experiments, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 326 (2013) 14–21. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.08.034.
683. K. Murase, H. Takata, Y. Takeuchi, S. Saito, Control of the temperature rise in magnetic hyperthermia with use of an external static magnetic field, Physica Medica: European Journal of Medical Physics. 29 (2013) 624–630. https://doi.org/10.1016/j.ejmp.2012.08.005.
684. F.J. Teran, C. Casado, N. Mikuszeit, G. Salas, A. Bollero, M.P. Morales, J. Camarero, R. Miranda, Accurate determination of the specific absorption rate in superparamagnetic nanoparticles under non-adiabatic conditions, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 062413. https://doi.org/10.1063/1.4742918.
685. M. Bekovic, A. Hamler, Determination of the Heating Effect of Magnetic Fluid in Alternating Magnetic Field, IEEE Transactions on Magnetics. 46 (2010) 552–555. https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2033944.
686. E.A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F.J. Teran, Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia, Applied Physics Reviews. 2 (2015) 041302. https://doi.org/10.1063/1.4935688.
687. E. Garaio, J.M. Collantes, J.A. Garcia, F. Plazaola, S. Mornet, F. Couillaud, O. Sandre, A wide-frequency range AC magnetometer to measure the specific absorption rate in nanoparticles for magnetic hyperthermia, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 368 (2014) 432–437. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.021.
688. H. Shokrollahi, K. Janghorban, Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn–Zn soft ferrites, Materials Science and Engineering: B. 141 (2007) 91–107. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.005.
689. S. Sun, H. Zeng, D.B. Robinson, S. Raoux, P.M. Rice, S.X. Wang, G. Li, Monodisperse MFe2O4 (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 273–279. https://doi.org/10.1021/ja0380852.
690. A.I. Ivanets, V. Srivastava, M.Yu. Roshchina, M. Sillanpää, V.G. Prozorovich, V.V. Pankov, Magnesium ferrite nanoparticles as a magnetic sorbent for the removal of Mn2+, Co2+, Ni2+ and Cu2+ from aqueous solution, Ceramics International. 44 (2018) 9097–9104. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.117.
691. L.I. Kuklo, V.P. Tolstoy, Potassium ferrate aqueous solution as a reagent for the synthesis of nanolayers via the successive ionic layer deposition method. Synthesis of Cu0.9FeOx·nH2O, Russian Journal of General Chemistry. (2015). https://doi.org/10.1134/S1070363215110055.
692. A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 55 (2009) 22–45. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.08.003.
693. D.S. Bae, E.J. Kim, S.W. Park, K.S. Han, Synthesis and Characterization of Nanosized ZnxMn1-xFe2O4 Powders by Glycothermal Process, Materials Science Forum. 486–487 (2005) 436–439. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.486-487.436.
694. Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R167–R181. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201.

695. P.C. Fannin, Measurement of the Neel relaxation of magnetic particles in the frequency range 1 kHz to 160 MHz, J. Phys. D: Appl. Phys. 24 (1991) 76–77. https://doi.org/10.1088/0022-3727/24/1/013.
696. Z.G. Forbes, B.B. Yellen, D.S. Halverson, G. Fridman, K.A. Barbee, G. Friedman, Validation of High Gradient Magnetic Field Based Drug Delivery to Magnetizable Implants Under Flow, IEEE Transactions on Biomedical Engineering. 55 (2008) 643–649. https://doi.org/10.1109/TBME.2007.899347.
697. T.N. Le, L. Straatman, A. Yanai, R. Rahmanian, C. Garnis, U.O. Häfeli, T. Poblete, B.D. Westerberg, K. Gregory-Evans, Magnetic stem cell targeting to the inner ear, Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 443 (2017) 385–396. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.07.033.
698. S. Mondal, P. Manivasagan, S. Bharathiraja, M. Santha Moorthy, H.H. Kim, H. Seo, K.D. Lee, J. Oh, Magnetic hydroxyapatite: a promising multifunctional platform for nanomedicine application, Int J Nanomedicine. 12 (2017) 8389–8410. https://doi.org/10.2147/IJN.S147355.
699. P.M. Price, W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, L.M. Bronstein, Magnetic Drug Delivery: Where the Field Is Going, Front. Chem. 6 (2018). https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00619.
700. A.C.R. Grayson, I.S. Choi, B.M. Tyler, P.P. Wang, H. Brem, M.J. Cima, R. Langer, Multi-pulse drug delivery from a resorbable polymeric microchip device, Nature Materials. 2 (2003) 767–772. https://doi.org/10.1038/nmat998.
701. R. Yang, A. V Gorelov, F. Aldabbagh, W.M. Carroll, Y. Rochev, An implantable thermoresponsive drug delivery system based on Peltier device., International Journal of Pharmaceutics. 447 (2013) 109–14. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.02.051.
702. S.R. Sershen, S.L. Westcott, N.J. Halas, J.L. West, Temperature-sensitive polymer–nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery, Journal of Biomedical Materials Research. 51 (2000) 293–298. https://doi.org/10.1002/1097-4636(20000905)51:3<293::AID-JBM1>3.0.CO;2-T.
703. Z. Ahmed, E.A. Gooding, K.V. Pimenov, L. Wang, S.A. Asher, UV Resonance Raman Determination of Molecular Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide) Volume Phase Transition, J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 4248–4256. https://doi.org/10.1021/jp810685g.
704. C. de las H. Alarcón, S. Pennadam, C. Alexander, Stimuli responsive polymers for biomedical applications, Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 276–285. https://doi.org/10.1039/B406727D.
705. I.Y. Galaev, "Smart" polymers in biotechnology and medicine, Russ. Chem. Rev. 64 (1995) 471. https://doi.org/10.1070/RC1995v064n05ABEH000161.
706. T. T. N. Vo, R. Yang, F. Aldabbagh, W. Carroll, M. Meere, Y. Rochev, A Thermally Activated Drug Delivery System Based on a Thermoresponsive Polymer and a Cooling Device: A Theoretical Assessment, J. Thermal Sci. Eng. Appl. 6 (2014). https://doi.org/10.1115/1.4025935.
707. T. Hoare, J. Santamaria, G.F. Goya, S. Irusta, D. Lin, S. Lau, R. Padera, R. Langer, D.S. Kohane, A Magnetically Triggered Composite Membrane for On-Demand Drug Delivery, Nano Lett. 9 (2009) 3651–3657. https://doi.org/10.1021/nl9018935.
708. R. Guduru, P. Liang, C. Runowicz, M. Nair, V. Atluri, S. Khizroev, Magneto-electric Nanoparticles to Enable Field-controlled High-Specificity Drug Delivery to Eradicate Ovarian Cancer Cells, Scientific Reports. 3 (2013) 1–8. https://doi.org/10.1038/srep02953.
709. M. Nair, R. Guduru, P. Liang, J. Hong, V. Sagar, S. Khizroev, Externally controlled on-demand release of anti-HIV drug using magneto-electric nanoparticles as carriers, Nature Communications. 4 (2013) 1–8. https://doi.org/10.1038/ncomms2717.
710. K. Yue, R. Guduru, J. Hong, P. Liang, M. Nair, S. Khizroev, Magneto-Electric Nano-Particles for Non-Invasive Brain Stimulation, PLOS ONE. 7 (2012) e44040. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0044040.

711. I. Watanabe, Y. Tanaka, E. Watanabe, K. Hisatsune, Tensile properties and hardness of cast Fe-Pt magnetic alloys, Journal of Prosthetic Dentistry. 92 (2004) 278–282. https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2004.05.019.
712. Y. Tanaka, K. Hisatsune, Remanence enhancement based on L10 ordering in Fe–Pt permanent magnets, Journal of Applied Physics. 93 (2003) 3435–3439. https://doi.org/10.1063/1.1555675.
713. H. Kimura, T. Sohmura, [Application of Fe-Pd system shape memory alloys to dentistry (2). On the anodic polarization behavior and biological reaction], Shika Zairyo Kikai. 3 (1984) 821–825.
714. T. Takezawa, Y. Mori, K. Yoshizato, Cell Culture on a Thermo-Responsive Polymer Surface, Nat Biotech. 8 (1990) 854–856.
715. H. Malonne, F. Eeckman, D. Fontaine, A. Otto, L. De Vos, A. Moës, J. Fontaine, K. Amighi, Preparation of poly(N-isopropylacrylamide) copolymers and preliminary assessment of their acute and subacute toxicity in mice, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. 61 (2005) 188–194. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpb.2005.05.007.